



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

BIOCHEM.  
LIBRARY



THE LIBRARY  
OF  
THE UNIVERSITY  
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fischer  
Basel  
Rütlimeyerstr. 22

---





**Jahres-Bericht**  
über  
die Fortschritte  
der  
**physischen Wissenschaften;**  
von  
**Jacob Berzelius.**

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften  
den 31. März 1837.

Im Deutschen herausgegeben

von  
**E. Wöhler.**

*Stebenzehnter Jahrgang.*

---

Tübingen,  
bei Heinrich Laupp.  
1838.

**Chemistry Lib.**

QDI

J4

v. 17

CHEMISTRY  
LIBRARY  
BIOCHEM.  
LIBRARY

# Inhalt.

## Physik und unorganische Chemie.

	Seite
<i>Schall.</i>	
Interferenz desselben	1
Ursaché des Tons fliegender Insekten	3
<i>Licht.</i>	
Arbeiten in Betreff seiner Theorie	3
Die dunklen Linien im Spectrum	5
Gefärbte Schatten	7
Ungleiche Permeabilität der sogenannten chemischen Strahlen bei gleich gefärbten Körpern	8
Polarisation des Lichts durch Spiegelung	8
Anwendung des polarisirten Lichts als chemisches Reagens	9
Lage der optischen Axen der Krystalle des hemiprismatischen Systems	10
Licht-Erscheinung im Borax	11
Bild auf der Nervenhaut im Auge	11
Gestalt der Theile des Auges	11
Theorie der Eigenschaft der Körper gefärbt zu sein	11
Strahlen um die Lichtflamme wenn das Auge beinahe geschlossen wird	14
<i>Wärme.</i>	
Strahlende Wärme. Polarisation derselben	14
Thermometer zur Messung kleiner Unterschiede	16
Pyrometer-Versuche und neues pyrometrisches Princip	17
Destillation von ungleich flüchtigen Flüssigkeiten	21
<i>Elektricität.</i>	
Ursache der Elektricitäts-Erregung	24
Elektricitäts-Entwicklung	29
Schönbein's Beweise gegen die Existenz der Contact-Elektricität	33
Elektrische Tension in der Säule	35
<i>Daniell.</i>	
Eigene Construction der elektrischen Säule nach Daniell	35
Mullins	37
Cullan	37
Schwefelsaure Kupferlösung als Flüssigkeit in der Säule	37
Becquerel's Apparat von Salpetersäure, Kali und Platin, widerlegt	37
Zerstreung der EE durch Spitzen	38
Peltier's Elektrometer	38
Leitungsvermögen der Flamme für den elektrischen Strom	39
Elektromagnetischer Multiplikator mit Gummilack und mit Caoutchouc überzogen	40
Reibungs-Elektricität	41

M643271

## II

	Seite
<b>Magneto - elektrische und elektro - magnetische Erscheinungen</b>	41
<b>Magneto - elektrische Apparate</b>	46
<b>Elektrische Funken von Raja Torpedo</b>	46
<b>Erdmagnetismus</b>	48
<b>Vermuthung über die Lage des magnetischen Südpols</b>	51
<b>Verhalten des Compasses auf Fahrzeugen von Eisen</b>	51
<b>Haarröhrchenkraft</b>	52
<b>Flüssigbleiben der Körper unter ihrem Schmelzpunkt</b>	54
<b>Krystallbildung</b>	55
<b>Amorphismus und Krystallismus</b>	57
<b>Aërostatik.</b>	
Einfluss der Barometerhöhe auf das Niveau des Meers	64
Ausdehnung der Luft durch Wärme	65
Auströmen der Luft durch ungleiche Oeffnungen	69
Ausfließen von Wasser	70
Abdunstung	71
Wasser in glühenden Metallgefäßen	72
Compression von Gasen	74
<b>Chemie.</b>	
Elektrochemische Theorie	75
Molecular Zustand	77
Relative Elektronegativität und Elektropositivität der Körper	78
Atomgewichte	78
<b>Sauerstoff.</b>	
Mittel, seine Menge in der Luft zu bestimmen	80
<b>Wasserstoff-</b>	
gas.	81
<b>Schwefel.</b>	
Säuren desselben	82
Salpetersäure in Schwefelsäure	84
<b>Phosphor.</b>	
Phosphoroxyd	85
Phosphorverbindung mit Cyan	85
<b>Chlor.</b>	
Säuren desselben	86
Leitungsvermögen des Chlors, Broms und Jods für Elektricitäten	92
<b>Jod.</b>	
Reaction dafür	94
Bereitungsart der Jodsäure	94
Ueberjodsäure, Bereitungsart u. s. w. derselben	94
Fluor	96
<b>Kohlenstoff.</b>	
Neue Verbindung desselben mit Wasserstoff	96
<b>Metalle.</b>	
Verhalten derselben zum Magnetismus	97
Klassification der Metalle	98
Neues Metall, Donium	102
Auf Quecksilber	103
Krystallisirtes Kalihydrat	105
Krystallisirtes Natrium	105
Krystallisirte Hydrate von Baryterde und Strontianerde	106
Molybdän in Eisensäuren	107
Wasserhaltige Wolframsäure	107
Arsenikfreies Antimon	108
<b>Elektropositive Metalle.</b>	
Leichte Methode, dasselbe in feiner mechanischer Vertheilung zu erhalten	110
<b>Platin.</b>	

		Seite
<i>Silber.</i>	Bemerkenswerthe Art, dasselbe von einer grossen Menge Blei zu scheiden	111
	Kohlenstoffsilber	112
<i>Zinn.</i>	Rothe und lilla Farbe seines Oxyde	112
<i>Blei.</i>	Oxydationsgrade desselben	114
	Suboxyd	114
	Bleioxydhydrat	114
	Bleisuperoxydul	115
<i>Nickel.</i>	Nickeloxydul	116
<i>Eisen.</i>	Veränderter elektrochemischer Zustand desselben durch den Einfluss von Salpetersäure	116
	Stahl mit schwefliger Säure	131
	Schwefeleisen im Maximum, künstlich hervorgebracht	132
	Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff in den Hohöfen	132
<i>Cadmium.</i>	Suboxyd von Cadmium	133
<i>Salze. ■</i>	Decrepitation derselben	134
	Löslichkeit der Salze	135
	Isomorphe Salze und neue saure Salze	136
	Isomorphie des Kali's und Natron's im Alaun	137
	Verbindungen von Chlorüren mit wasserfreier Schwefelsäure	139
	Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaure Salze	145
	Eigenschaft der Holz- und Blutlaugenkohle, Metallsalze aus Auflösungen niederzuschlagen	147
	Auflösung der in Wasser unauflöslichen Salze und Metalloxyde in Ammoniak und Ammoniaksalzen	148
	Schwefelbasische Salze von Blei, Kupfer und Zink	149
<i>Salze mit alkalischem Radical.</i>	Arsenigsures Kali	150
	Wolframsaures Kali	151
	Wolframsaures Natron	152
	Wolframsaures Lithion	153
	Wolframsaures Ammoniak	153
	Oxalsures Ammoniak und Oxamid	153
	Basische molybdänsaure Baryterde	153
	Leuchten bei der Krystallisation der salpetersauren Strontianerde	154
	Schwefelsaure Talkerde	154
	Kohlensaure Talkerde und Magnesia alba	155
	Chlorkalium - Aluminium	158
	Alaun zusammenkrystallisirt mit schwefelsaurem Eisenoxydul	159
<i>Metallsalze.</i>	Eisenchlorid mit Aether	160
	Cyaneisenammonium mit Bromammonium	160
	Salze von Nickel	160
	Oxalsures Zinkoxyd	164
	Cyanzink - Kalium	164
	Cyancadmium	164
	Jodblei mit Jodwasserstoff	166

# IV

	Selb
Kohlensaures Bleioxyd	166
Weinsaures Bleioxyd zu Pyrophor	167
Blei mit Schwefelsalzen	167
Kupfersalze, Reduction derselben durch Phosphor	167
Essigsaures Kupferoxyd mit grösserem Gehalt an Wasser	168
Salpetersaures Wismuthoxyd	168
Mercurius praecipitatus albus	170
Quecksilberjodür	179
Quecksilberjodid	180
Cyanquecksilberkallium	181
Quecksilbersalze mit organischen Säuren	181
Cyansilberkallium	184
Cyanplatin	184
Zinnchlorür mit Platinchlorür	186
Jodgold	186
<i>Chemische Analysen.</i> Chlor, Brom und Jod zu scheiden	188
Baryterde und Strontianerde zu scheiden	189
Scheidung der Kalkerde und Talkerde, so wie der Talkerde und Thonerde	189
Trennung von Zinkoxyd und Manganoxydul	190
Schwefelgehalt im Silber, welches auf nassem Wege geprüft werden soll	191
Entdeckung der arsenigen Säure	191
Einfache Analyse des Kanonenmetalls	194
Einwirkung der Complementfarben bei Löthrohr-Ver suchen	195
<i>Apparate.</i> Saugapparat	195
Kohlensäuregas von schwefligsaurem Gas und Schwefelwasserstoffgas zu scheiden	196
Stickoxydgas mit Kohlensäuregas	197
Apparat zur Analyse kohlensaurer Salze	197
Apparat zur Digestion mit flüchtigen Flüssigkeiten	198
Vorrichtung zum Bohren von Löchern durch Körke	198

## Mineralogie.

Krystalllehre	200
Einfluss der Krystallstruktur auf die elektrische Polarität der Krystalle	200
Aggregationszustand von Mineralien mit erdigem Bruch	201
<i>Neue Mineralien.</i> Nussierit	201
Blolit	202
Herrerit	202
Von Thom. Thomson beschriebene neue Mineralien	202
Strahlige Blende	206
Zinnkies von Cornwall	207
Plagionit	208
Jamesonit von Estremadura	208
<i>Früher bekannte Mineralien.</i>	
<i>Schwefel-Metalle.</i>	

	Seite
Bournonit	209
Tennantit	209
Tellurwismuth	210
Bildung der Sumpferze	210
Kaolith	211
Harmotom	213
Chabasit	214
Pyroxen-Amphibol	215
Dysluit	217
Thulit	217
Sillimanit	218
Gadolinit	218
Orthit von Ytterby	221
Kalksinter von Ems	222
Malachitstück von ungewöhnlicher Grösse	222
Rhodizit	222
Tantalit von ungewöhnlicher Grösse	222
Wolfran	223
Schwefelsaures Doppelsalz	223
Lava vom Aetna	224
Paraffin	224

## *Pflanzenchemie.*

Gesetze für die organische Zusammensetzung	225
Organische Analysen; Bestimmung des Stickstoffs	226
Einfluss des Lichts auf die Vegetation	227
Resultate, hervorgehend aus dem specif. Gewicht organischer Verbindungen in Gasform. 1. Essigsäure und Aether	228
2. Aldehyd	233
3. Ameisensäure und Holzäther	235
4. Benzoëssäure	238
Blausäure in der Manjokwurzel	240
Ameisensäure	241
Ameisensaures Quecksilberoxyd	243
Metamorphische Weinsäure	243
Brenzcitronensäure	248
Equisetsäure ist Maleinsäure	250
Barytsalz derselben	250
Silbersalz	250
Benzoessäure verbunden mit Brom	251
Mandelsäure	252
Gerbsäure	256
Galläpfelsäure	256
Galläpfelsäure und Chlorcalcium	257
Schleimsäure	257
Camphersäure	258

*Pflanzen-  
säuren.*



# VI

	Seite
<b>Vegetabil-</b>	
<b>sehe Salzba-</b>	
<b>sen.</b>	
Verbindung derselben mit Salzbildern	259
Jodstrychnin	261
Jodsaures Strychnin	261
Jodwasserstoffsäures Strychnin	262
Schwefelcyanwasserstoffsäures Strychnin	262
Brucin mit Jod und dessen Säuren	262
Morphin. Einfluss von Jod und Jodwasserstoffsäure darauf	263
Codein mit Jod und dessen Säuren	263
Thebain. Zusammensetzung desselben	264
Cinchonin und Chinin, Verbindung derselben mit Jod und dessen Säuren	264
Nicotin	265
Coniin	266
Oxyacanthin	267
<b>Indifferente</b>	
<b>Pflanzen-</b>	
<b>stoffe.</b>	
Stärke	268
Mannazucker in Stärkezucker	271
Schwammzucker identisch mit Mannazucker	271
Pflanzenleim	271
Stickstoff-Gehalt der Futterkräuter	272
<b>Fette Oele.</b>	
Cacabutter	276
Constitution der fetten Oele	277
Verhalten der Oele zu concentrirter Schwefelsäure	280
Metamargarinsäure	281
Metaoleinsäure	282
Hydromargarinsäure	283
Hydrooleinsäure	284
<b>Flüchtige</b>	
<b>Oele.</b>	
Zimmtöl	285
Bittermandelöl mit Chlor	288
Bittermandelöl mit Ammoniak	289
Porschöl	292
Abscheidung der flüchtigen Oele aus Wasser	292
<b>Farbstoffe</b>	
Indigo	293
Indigschwefelsäure	294
Phoenicinschwefelsäure	295
Indigsäure	298
Kohlenstickstoffsäure	298
Blaue Farbe der Blumen	298
Blaue und Rothe Farbe der Oscillatorien	299
Herbstfarben der Blätter	300
Thein	301
Quassit	303
Phillyrin	306
Cetrarin	307
Senegin	309
Melampyrin	312
Krystallisirte Körper aus den Blättern des Olivenbaums	312
Guacin	313

## VII.

<i>Producte</i>		Seite
<i>der freiwilligen Zerstörung v. Pflanzenstoffen.</i>	Torf	313
<i>Gährungsproducte.</i>	Steinkohlen- Ursache der Coaks-Bildung	314
	Bitumen	315
	Honigsteinsäure	316
	Gerbsäure vermehrt die Production von Spiritus aus Kartoffeln	318
	Prüfung des Biers	318
<i>Aetherarten.</i>	Kohlensäure - Aether	318
	Citronensäure - Aether	321
	Weinsäure und Traubensäure mit Aether	323
	Oenanthsäure - Aether	324
	Oenanthsäure	325
	Schleimsäure - Aether	327
	Camphersäure - Aether	329
	Schwefelaethyl	331
	Formylsuperjodid (Jodoform)	332
	Xanthogensäure	332
<i>Producte der trocknen Destillation.</i>	Saures, weinsaures und traubensaures Methyloxyd	334
	Schleimsaures Methyloxyd	334
	Holzspiritus	334
	Holzäther	335
	Holzspiritus mit Chlor	335
	Holzspiritus mit Schwefelsäure und Braumstein	337
	Formal	338
	Brandöl im Holzspiritus	340
	Essigspiritus	341
	Brandöle	341
	Acide naphthalique	342
	Acides chlorophénisique und chlorophénésique	348
	Oleéne und Elééne	355
	Flüchtige Substanz im Kohlendunst	357
	Pflanzenanalysen	357

## *Thierchemie.*

	Blutroth	359
	Eiweiss und Faserstoff	360
	Eiweiss, löslich in Kohlensäure	360
	Verdauungsprocess. Pepsin	361
	Knochenleim und Knorpelleim	363
	Harn	368
	Milch. Stutenmilch	368
	Eselsmilch	369
	Liquor amnios einer Stute	371
	Fett. Stearin	371
<i>Krankheitsproducte.</i>	Gehirnconcrement	373
	Eiter im Blut, Erkennung desselben	373
	Harnzucker im Blut	375
	Harnstoff in einer hydropischen Flüssigkeit	375

# VIII

	Seite
Flüssigkeit in Peritonitis puerperalis	376
Schweiß, welcher den rothen Farbstoff des Harns enthält	376
Grüner Harn	376
Diabetischer Harn	377
Harnsteine	377
Leber-Concrement	378
Oleum jecoris aselli	379
Schlängeneier	379
Rohe Seide	380
Spinngewebe	385
Coccionella septempunctata	385

*Thierstoffe  
von niedern  
Thierklassen.*

## Geologie.

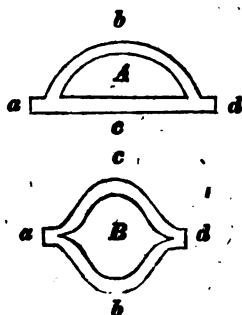
Keilhau's Theorie über den Granit	386
Dänemarks geognostische Verhältnisse	399
Mathematische Theorie für geologische Erhebungen	410
Gänge	410
Dolomitbildung	411
Unsicherheit bei der Beurtheilung des relativen Alters der Formationen nach der Anzahl der Ueberreste	
noch lebender Species von Thierarten darin	413
Polirschiefer bestehend aus den Panzern von Infusorien	413
Aenderung des Niveaus der skandinavischen Küsten	414
Senkung der grönländischen Küste	418
Bildung der Petrefacten	419
Abstammung des Bernsteins	422
Erhebungs-Krater	422
Fortbewegung von Geschieben auf Eis	424
Erdtemperaturen	425
Geologische Schriften. Arbeiten von Hisinger	426
Arbeiten von Leonhard	427
Arbeiten von Buckland	429

## Physik und unorganische Chemie.

Im Jahresberichte 1835 S. 13 erwähnte ich der Betrachtungen von Herschel d. J. die beweisen sollten, dass wenn beim Zusammentreffen von Schallwellen die Erhöhung der einen mit der Senkung der andern zusammenfalle, dieselben sich einander aufheben, oder, mit andern Worten, das Phänomen hervorbringen, welches bei den Lichtwellen den Namen Interferenz erhalten hat. In dieser Beziehung sind von Robert Kane\*) Versuche angestellt worden, die Herschel's Ideen vollkommen bestätigen. Er construirte ein System von Röhren, in welchen die Länge des Wegs des Schalls in dem einen Rohr sich zu der Länge in dem andern verhielt, wie 2:3. Die nebenstehenden Figuren zeigen die Beschaffenheit dieser Einrichtung.

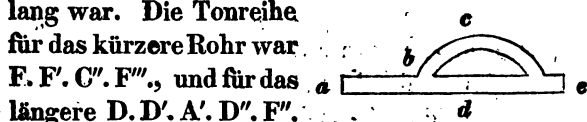
Schall.  
Interferenz  
desselben.

Ungeachtet ihrer verschiedenen Form, gaben sie doch dasselbe Resultat. Die Länge des Arms a c d verhielt sich zu der Länge des Arms a b d, wie 2:3, dadurch, dass die Länge des ersteren 10, und die des letzteren 15 Zoll betrug.



\*) Poggend. Ann. XXXVII., 435.  
Berzelius Jahres-Bericht XVII.

Die Schallwellen wurden mittelst des Mundstücks einer Zungenpfeife vor a oder d hervor gebracht. Die Tonreihe war in dem kürzeren Rohr E'. E". B". E"', und in dem längeren A. A'. E". A". C"". E"". Wenn beide Arme zusammen angestimmt wurden, blieb die letztere Tonreihe vollkommen dieselbe, während die erstere gänzlich vernichtet wurde; aber die beiden gemeinschaftlichen Töne, E"" und E", wurden mit grösserer Deutlichkeit gehört, und A" und B" schienen in einander zu fließen. Da andere Versuche gezeigt haben, dass Röhren durch gewisse Vibrationsmethoden gezwungen werden können, Töne zu geben, die nicht zu ihrer natürlichen Reihe gehören, und da es möglich war, dass das Ausbleiben der Töne, welche dem kürzeren Rohr angehörten, nicht von Interferenz herrührte, sondern davon, dass es gezwungen wurde, mit dem längeren Rohr in Einklang zu stimmen, so versuchte Kane eine andere Einrichtung, in welcher nicht die ganze Tonreihe keiner der Röhren unterdrückt werden konnte, sondern nur gewisse Töne aus jeder Reihe. Das Rohr wurde nun wie die Figur gemacht, woran a b c e 21 und a b d e 18 Zoll lang war. Die Tonreihe



für das kürzere Rohr war F. F'. C". F"', und für das längere D. D'. A'. D". F". A". D"". Wenn die Schallwellen vor der Oeffnung e erregt wurden, so war die Tonreihe des Systems = D. F. D"". F". A". C"". Aus der Tonreihe des kürzeren Rohrs waren also F", und C" verschwunden, und aus der des längeren D'. und A', während F. F"" und G"". in der ersteren, und D. D"

und A". in der letzteren deren Stelle eingenommen hatten, wodurch also die Wirkung von Interferenz augenscheinlich wird.

Den Ton, welchen fliegende Insecten geben, hat man von der Schnelligkeit der Bewegung des Flügelschlags hergeleitet. Der hohe Ton der Mücke hat eine Berechnung der Anzahl von Flügelschlägen veranlasst, die eine unglaubliche Schnelligkeit in der Bewegung ausweisen würde. Burmeister \*) hat nun gezeigt, dass der Mechanismus des Schalls ganz anders ist, und nicht auf dem Schlag der Flügel beruht, weil diese verkürzt oder abgeschnitten werden können, und die Insecten doch noch einen Laut von sich geben, wenn sie festgehalten werden und versuchen wegzufiegen. Burmeister hat gefunden, dass bei der Bewegung der Flügel die Muskeln, welche sie berühren, abwechselnde Veränderungen in der Form des Thorax veranlassen, wodurch die Luftcanäle ausgedehnt und zusammengezogen werden, und es das Aus- und Einströmen der Luft durch diese Oeffnungen ist, was den Schall bewirkt, der dann auf demselben Grunde beruht, wie das Pfeifen. Und gleichwie man das Insect tönen lassen kann, nachdem ihm die Flügel abgeschnitten worden sind, eben so kann man es ohne Laut fliegen lassen, wenn diese Oeffnungen verstopft werden. Aber das Thier lebt nachher nicht mehr lange, weil die Athemöffnungen am Abdomen für sein Athemholen allein nicht zureichen.

Ursache des  
Tons fliegen-  
der Insecten.

Das genauere Studium des Lichts hat, nach dem allzu frühe erfolgten Tode von Fresnel, ei-

Licht.  
Arbeiten in

\*) Poggend. Ann. XXXVIII., 283.

Betreffs seiner  
Theorie.

nen gleich glücklichen Bearbeiter in Cauchy gewonnen, welcher jedoch nicht, wie Fresnel, Versuche und Speculation gleichzeitig zu Rathe zieht, sondern vorzüglich die Theorie bekannter, aber nicht zur Genüge von der Theorie hergeleiteter Thatsachen bearbeitet. Sein Memoire sur la dispersion de la lumière ist von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Prag herausgegeben, und macht einen bedeutenden Quartband aus, worin die am wenigsten entwickelten Theile der Undulations-Theorie mit einem ihm eigenthümlichen Scharfsinn und mit einer Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung behandelt werden, die Bürge für die Richtigkeit der Speculationen ist. Diese Arbeit gehört, gleichwie die von Fresnel, zu der classisichten Literatur über Licht, und muss in ihrer Gesamtheit von denen studirt werden, welche in diesen hohen Theil der Physik eindringen wollen. Mit Anwendung der darin entwickelten Theorien hat Cauchy ausserdem in drei an Ampere \*) und in fünf an Libri \*\*) adressirten Briefen, deren Inhalt jedoch keinen Auszug gestattet, über eine Menge Lichterscheinungen Klarheit zu verbreiten gesucht, die zum Theil zu denen gehören, welche polarisirtes Licht genannt werden. Auch andere Naturforscher haben Cauchy's Ideen aufgenommen und auszuführen gesucht. So hat Tovey \*\*\* ) das Verhältniss zwischen der Schnelligkeit und der Länge

\*) Comptes rendues hebdomadaires des séances de l'acad. Royal. des Sciences de Paris. 1836. T. I. S. 182, 207 und 364.

\*\*) Ebendas. S. 341, 427, 455. Diese Briefe sind in Poggend. Ann. XXXIX., 39—66 mitgetheilt.

\*\*\* ) Lond. and Ed. Phil. Mag. VIII., 7. IX., 420.

der Lichtwellen zu berechnen gesucht, und Baden Powell hat Cauchy's Theorie für die Dispersion des Lichts zur Bestimmung des Dispersions-Vermögens verschiedener flüssiger und fester Körper, angewandt, was eigentlich als eine Probe, welche Cauchy's Theorie bestanden hat, angesehen werden kann, und einen Beitrag zur Darlegung ihrer Richtigkeit ausmacht.

Brewster \*) hat eine von ihm unternommene Arbeit über die Bestimmung der Lage und der Anzahl von dunklen Linien im Spectrum prismaticum, die wir vorher aus Fraunhofer's vortrefflichen Arbeiten kannten, angezeigt. Diese Arbeit wurde durch den Umstand veranlasst, dass die Linien, welche in einem durch Gas von salpetriger Säure betrachteten Spectrum in so wunderbarer Menge gefunden werden, (Jahresb. 1835, S. 6.) bei Vergleichung mit den Linien in einem gewöhnlichen Spectrum, genau auf dieselbe Stelle einfallen, wie diese, wenn die Linien beider gemeinschaftlich waren, wodurch er also zu der Folgerung geleitet wurde, dass alle diese Linien in dem gewöhnlichen Spectrum und auf denselben Stellen gefunden werden müssen, wenn es anders glückte, sie sichtbar zu machen. Ausgerüstet mit allen den Hilfsmitteln, welche wissenschaftliches Voraussehen für nöthig erklärt und durch Künstler-Geschicklichkeit hervorgebracht werden können, hat er das Sonnenspectrum durchstudirt, und Abbildungen davon gemacht, welche jedoch noch nicht publicirt worden sind; er hat nicht weniger als 2000 Linien im Spectrum gefunden, welche

Die dunklen  
Linien im  
Spectrum.

---

\*) Lond. and Ed. Phil. Mag. VIII., 384.



Anzahl vielmal die übersteigt, welche Frauenhofer fand, der nicht mehr als 354 beobachtete. Brewster wirft letzterem mangelnde Genauigkeit in der Bestimmung der Stellen dieser Linien vor, und gibt an, dass er bemerkenswerthe Abweichungen von Frauenhofer's Resultaten erhalten habe. Er fand jedoch selbst, dass wenn die Sonne nahe am Horizont steht, das Resultat verschieden ausfällt, und andere Linien und Zonen sich zeigen, die vorher nicht angetroffen werden, und welche Brewster von dem Absorptions-Vermögen der Atmosphäre herleitet. Da Frauenhofer's gewissenhafte Genauigkeit bekannt ist, so dürfte es doch eine fernere Bestätigung erfordern, dass die Ursache des Unterschiedes zwischen der Lage der Linien, die sowohl dieser wie Brewster beobachtet hat, in der mangelnden Genauigkeit von Frauenhofer liege. Poggendörff\*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass, in Rücksicht auf die verschiedene Höhe der Beobachtungsorte über dem Meere, Brewster's Versuche mit einem Licht angestellt worden sind, welches eine 1,600 bis 1,900 Fuss tiefere Schicht der Atmosphäre passirt habe, als das, worin Frauenhofer seine Versuche gemacht hat. Im Uebrigen beharrt Brewster dabel, die Ursache dieser Linien in einer Licht-Absorption begründet zu betrachten, die in einer von ihm angenommenen Sonnen-Atmosphäre vor sich gegangen sei. Dass es sich hiermit nicht so verhalte, sucht Forbes\*\*) dadurch zu zeigen, dass er das Spectrum prisma-

\*) Poggend. Ann. XXXVIII., 63.

\*\*) L. and. E. Phil. Mag. IX., 522.

ticum untersuchte, welches während der beinahe ringförmigen Sonnenfinsterniss am 13. Mai 1836 erhalten wurde, und dabei keinen Unterschied in der Lage und der Anzahl der Linien bemerkte, ungeachtet das Licht, wovon das Spectrum gebildet wurde, während der verschiedenen Perioden der Sonnenfinsterniss durch höchst verschieden tiefe Lagen dieser Atmosphäre, im Fall sie wirklich existirt, hätte hindurchgehen müssen.

Pohlmann\*) hat durch verschiedene aufklärende Versuche dargelegt, dass die bekannte Erscheinung gefärbter Schatten, die entsteht, wenn man, bei schwachem Tageslicht und gleichzeitiger Benutzung von Feuer-Licht, einen Körper so stellt, dass er für jedes Licht einen Schatten gibt, welcher auf weisses Papier fällt, und wobei der Schatten des Feuer-Lichts blau, und der des Tageslichts gelb erscheint, von dem in diesen beiden Lichtarten vorherrschenden Uebergewicht von Blau im Tageslichte und Gelb im Feuer-Lichte herrühre. Dass das Gelbe im Feuer-Lichte vorherrscht, ist ein Umstand, den alle mit eignen Augen erfahren haben; so verhält es sich nicht mit dem Sonnenlichte. Betrachten wir jedoch an einem klaren Tage den blauen Raum der Luft, durch welchen das Licht hindurchgeht, bevor es zu unsern Augen gelangt, so ist es klar, dass dies einen Ueberschuss von Blau im Tageslichte veranlassen muss. Betrachtet man in der Dämmerung ein durch Feuer-Licht erleuchtetes Papier, so erscheint es weiss, verschliesst man dann die Augen, löscht das Licht aus und stellt

Gefärbte  
Schatten.

\*) Poggend. Ann. XXXVII., 319.

se Untersuchungen sind noch in ihrem Anfange, sie können vielleicht zu Resultaten von grossem Werth führen, die Anwendung dieses Verhaltens des Lichts aber als chemisches Erkennungsmittel, bleibt immer beschränkt und unsicher, wiewohl es als physikalische Eigenschaft bei Körpern unter ungleichen Umständen immer seine Wichtigkeit behält. Als Beweis seiner Unsicherheit kann angeführt werden, dass Stärkezucker, welcher nach seiner Bildung noch nicht krystallisirt worden ist, die Polarisations-Ebene nach links dreht, gleichwie das Stärkegummi, dass er sie aber, nachdem er krystallisirt und wieder aufgelöst worden ist, nach rechts dreht. Dass dieses auf einer geringen Veränderung in der relativen Lage der Bestandtheile beruhe, dürfte wahrscheinlich sein, aber diese Veränderung, obwohl sie Aufmerksamkeit verdient, ist jedoch nicht von der Art, dass sie in seinen chemischen Verhältnissen konnte bemerkt werden, und zeigt also, dass bei chemisch identischen Stoffen grosse Verschiedenheiten in dem Verhalten zum polarisirten Licht stattfinden können. Daher will ich keinesweges in Abrede stellen, dass es Fälle gibt, wo dieses Verhalten auch dem Chemiker als Leitung dienen kann; aber schwierige und langwierige Untersuchungen sind erforderlich, um dabei einige Sicherheit zu erlangen.

Lage der optischen Axen der Krystalle des hemiprismatischen Systems.

Miller\*) hat die Lage der optischen Axen der Krystalle, welche zu dem hemiprismatischen System gehören, untersucht. Diese Untersuchungen gestatten keinen Auszug, und ihr Resultat

\*) Poggend. Ann. XXXVII., 366

ist von der Art, dass es nicht in der Kürze gegeben werden kann. Die Krystalle, welche er nach seiner Methode untersucht hat, sind: schwefelsaures Ammoniak-Eisenoxyd, weinsaures Ammoniak, Benzoesäure, Feldspath, Pyroxen, Epidot, Borax und chromsaures Bleioxyd.

Talbot \*) hat in den Krystallen von Borax, mit Hilfe eines polarisirenden Microscops, Kreuze entdeckt, die mit verschieden gefärbten, grünen, rothen und weissen, Räumen umgeben sind, deren Ursache, wie er glaubt, noch nicht angegeben werden könne.

Licht-Erscheinung im Borax.

Volckmann \*\*) hat die verschiedenen Stellen untersucht, die das Bild auf der Nervenhaut des Auges einnehmen kann, je nach ungleichen relativen Stellungen des Auges und des Gegenstandes. Als Nebenresultat dieser Untersuchung hat er gefunden, dass die Stelle, wo die in das Auge dringenden Strahlen sich in einem gemeinschaftlichen Punct kreuzen, bei dem Menschen zwischen 0,422 und 0,522 eines Zoll's (was für ein Zoll ist nicht angegeben) von dem vordersten Punct der Cornea entfernt sei und ungefähr  $\frac{1}{3}$  Zoll hinter die Linse falle.

Bild auf der Nervenhaut im Auge.

Krause \*\*\*) hat specielle Resultate seiner im Jahrb. 1836. p. 10 erwähnten Messungen des Umkreises der Theile des Auges mitgetheilt. Ein Auszug davon kann hier nicht gemacht werden.

Gestalt der Theile des Auges.

Brewster †) hat untersucht, in wie weit die Eigenschaft der Körper, gefärbt zu sein, in

Theorie der Eigenschaft

\*) Poggend. Ann. XXXIX., 284.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII., 342.

\*\*\*) Poggend. Ann. XXXIX., 529.

†) L. and E. Phil. Mag. VIII., 468.

der Körper  
gefärbt zu  
sein.

Newton's Theorie darüber richtig ausgedrückt sei. Diese Theorie setzt voraus, 1) dass jeder gefärbte Körper die Strahlen seiner eignen Farbe mehr zurückwirft, als andere Strahlen, und dieser Ueberschuss ist die Ursache der Farbe, und 2) dass die durchscheinenden Theilchen der Körper, nach ihrem ungleichen Volumen, die Strahlen von einer Farbe zurückwerfen, und die Strahlen einer anderen durchlassen, aus demselben Grunde, zufolge dessen dünne Häute, z. B. Seifenblasen, diese Strahlen durchlassen oder zurückwerfen.

Um besonders die letztere Erklärung zu prüfen, wandte Brewster Blattgrün, Chlorophyll, welches mit wasserfreiem Alkohol aus frischem Laub ausgezogen war, auf eine der drei folgenden Arten an: entweder wurde die schön grüne Flüssigkeit in ein hohles Prisma mit einem grösseren refractirenden Winkel gefüllt, und das Bild dieses Prisma's aufgenommen, oder man liess das Licht durch eine gleichförmig dicke Lage der Flüssigkeit durchgehen und analysirte es hierauf in einem gewöhnlichen guten Prisma, oder es wurde das Bild eines gewöhnlichen Prisma's durch eine gleichförmig dicke Lage der grünen Flüssigkeit betrachtet. In allen diesen Fällen war das Resultat einerlei. Wäre Newton's Ansicht richtig, dass nemlich die Farbe des Blattgrüns von reinem grünen Licht mit Einmischung von ein wenig Blau und Gelb, oder von dem, was man Grün der dritten Ordnung nennt, ausgemacht werde, so setzt die Theorie voraus, dass das Spectrum nur dessen grünen Theil mit ein wenig Blau auf der einen Seite und ein wenig Gelb auf der an-

den Seite enthalten würde; statt dessen erschien aber ein Spectrum in verschieden gefärbte Streifen von ungleicher Breite und durch Absorption von bedeutend veränderten Farben getheilt. Von einer gewissen Dicke der grünen Flüssigkeit entstanden drei rothe Streifen. Wenn die Dicke vermehrt wurde, so verschwanden der violette, der blaue und die zwei inneren rothen Streifen. Durch allmählig vermehrte Dicke fing darauf die Mitte des grünen an zu verschwinden, und, nachdem der am stärksten gebrochene Theil des grünen verschwunden war, blieb ein schwacher Streifen des äussersten rothen übrig, darauf kam ein weisser und auf der anderen Seite an diesem ein grüner. Aber auch nachdem die grüne Tinctur durch Bleichen an der Sonne ihre Farbe verloren hatte, zeigte sie auf das Spectrum einen ganz eigenthümlichen Einfluss, ein Umstand, welcher verfolgt zu werden verdient, da hier nicht mehr ein gefärbtes Medium mitwirkt. Das Schlussresultat aus diesen und noch mehreren von Brewster angestellten Versuchen, die hier anzuführen zu weitläufig werden würde, kann seiner Ansicht nach in Folgenden ausgedrückt werden:

„Die wahre Ursache der natürlichen Farben der Körper ist, dass, wenn Licht in einen Körper dringt, und entweder zurückgeworfen oder zum Auge durchgelassen wird, eine gewisse Portion seiner verschiedenen brechbaren Theile innerhalb des Körpers verloren geht, und die Farbe, welche der Körper dann zeigt, ist natürlicherweise der Rückstand von den Theilen, die nicht verloren gingen, und die in Vermischung mit den verlorenen Theilen farbloses Licht hervor-

gebracht haben würden. Wie dieser Lichtverlust zugeht, wissen wir noch nicht.“

Strahlen um  
die Licht-  
flamme  
wenn das  
Auge beinahe  
geschlossen  
wird.

Mousson \*) hat gezeigt, dass die gewöhnliche Erscheinung von Lichtstrahlen, die von der Flamme eines brennenden Lichts auszugehen scheinen, wenn es mit beinahe verschlossenen Augen betrachtet wird, nicht, wie man gewöhnlich angenommen hat, von der Reflexion des Lichts durch die Augenwimpern an den Augenlidern herrührt, sondern von einer in Gestalt eines Meniskus gebildeten Lage der Thränenflüssigkeit im Auge, die an jedem Augenlide entsteht. Er hat die Erscheinung mit offenen Augen hervorgebracht, indem er die Lichtflamme durch ein feines Loch betrachtete, welches mit einem solchen, durch einfache Vorrichtung hervorgebrachten Meniskus von Wasser bedeckt war.

Wärme.  
Strahlende  
Wärme.  
Polarisation  
derselben.

Ueber die in den vorhergehenden Jahresberichten angeführten Untersuchungen von Melloni über die strahlende Wärme hat Biot \*\*) in seinem und Poisson's und Arago's Namen der französischen Academie der Wissenschaften einen sehr detaillirten Bericht übergeben, welcher diese ganze Untersuchung in einem besonders lehrreichen Zusammenhang darstellt. Da die Hauptversuche bereits schon angeführt worden sind, so kann ich natürlicherweise nur auf diese sehr lesenswerthe Abhandlung hinweisen.

Die Frage, welche aus den, im letzten Jahresb. S. 22 angeführten Versuchen von Melloni über die Polarisation der strahlenden Wärme zu

\*) Poggend. Ann. XXXIX., 244.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII., 1. XXXIX., 250, 436.

folgen schien, ob nemlich, da die Polarisation durch Turmaline so ungleich ausfällt, alle Arten von Wärmestrahlen, das heisst polarisirbare Wärmestrahlen von allen Graden der Brechbarkeit oder von allen Stellen des Farbenbildes, der Polarisation gleich unterworfen sind, hat Melloni \*) durch eine Reihe mit verschiedenen Turmalinen und mit verschiedenen Wärmestrahlen angestellten Versuchen auf eine sehr befriedigende Weise erörtert. Bei Versuchen mit Glimmerblättchen, die er nach Forbes's Methode (Jahresb. 1837 S. 21.) anstellte, fand er, dass alle Wärmestrahlen gleich polarisirt wurden, und dass 0,57 von den auffallenden Wärmestrahlen den aussergewöhnlichen Strahl ausmachten, von welcher Wärmequelle er auch ausgegangen sein mochte. Forbes's Resultat hatte darin grosse Abweichungen gegeben. Melloni hat gezeigt, dass diese davon herrühren, dass sein Apparat nicht allein von der parallel strahlenden Wärme, die von der angewandten Wärmequelle ausging, afficirt wurde, sondern dass er auch von der Nachbarschaft durch eine Menge nicht paralleler Strahlen erwärmt wurde, die bei Melloni's Vorrichtung ganz vermieden wurden. Bei Versuchen mit Turmalinen dagegen fand er, dass die dunkelgrünen beinahe nicht, und die violetten am meisten polarisiren. Turmaline von gelber, gelbgrüner, blaugrüner und rothbrauner Farbe gaben dazwischen liegende Resultate. Als Wärmestrahlen durch Körper von ungleichem Vermögen, dieselben durchzulassen, d.h. durch ungleich diathermane Körper, durchgehen

\*) Poggend. Ann. XXXVII., 494. XXXVIII., 1.



gelassen wurden, ergab es sich, dass von den Strahlen, die durch Wasser, Bernstein und Alaun gingen, der grösste Theil polarisirt wurde. Durch eine solche Anwendung von verschiedenen diathermanen Schirmen und von verschiedenen Arten von Turmalinen, wurde er endlich zu dem Resultate geführt, dass in den Turmalinen, zufolge des Mangels an diathermaner Eigenschaft der fremden Körper, von denen ihre ungleiche Farbe herrührt, Portionen von der polarisirten strahlenden Wärme absorbirt werden, die also nach erfolgter Polarisation ganz verschwindet, und dass dieses die Ursache des abweichenden Verhaltens ist, welches die Turmaline zeigen, nicht nur unter sich, sondern auch zwischen ihnen und zusammengelegten Glimmerblättern. Die ganze Reihe von Melloni's Versuchen hierüber ist noch nicht publicirt worden.

Thermometer zur Messung kleiner Unterschiede.

Marshall Hall\*) hat zur Messung feiner Temperatur-Unterschiede ein Thermometer beschrieben, welches, wenn ihm auch kein eigentlich neues Messungs-Princip zu Grunde liegt, doch bequem anzuwenden ist. Es ist ein gewöhnliches Thermometer mit grosser Kugel oder Cylinder und höchst enger Röhre, die an dem oberen Ende eine leere Kugel hat und unterhalb dieser in einen rechten Winkel gebogen ist. Bei der Füllung wird so viel Quecksilber genommen, dass noch etwas in dieser Kugel bleibt, worauf man es auf die gewöhnliche Weise zubläst, so dass es luftleer wird. Zwischen der Thermometerkugel und der oberen Kugel wird die Röhre

\*) L. and E. Phil. Mag. VIII., 56.

gradirt, was so zu treffen ist, dass 10 Grade, oder noch weniger, dieselbe Länge, wie 100 Grade auf einem gewöhnlichen Thermometer einnehmen, wodurch jedes Zehnthheil eines Grades, eben so leicht ablesbar wird, wie ein Grad auf einem andern Thermometer. Diese 10 Grade kann man dadurch auf jeder beliebigen Stelle der Skale bekommen; zum Beispiel man wollte eine Temperatur zwischen  $+40^{\circ}$  und  $+50^{\circ}$  sehr genau messen, so hält man das Instrument in einer sehr geneigten, beinahe horizontalen Stellung eingesenkt in Wasser von  $+50^{\circ}$ , bis es diese Temperatur angenommen hat; dann ist der Quecksilber-Ueberschuss des Thermometers in die obere Kugel gefallen, die so geneigt gehalten wird, dass dieses erfolgen kann, und wird nun das Instrument vertical gerichtet; so entspricht der oberste Punct  $+50^{\circ}$ , wonach die Bedeutung der darunter fallenden Grade berechnet wird. Der eigentliche Vorthheil dieses Instruments besteht darin, dass es grosse Grade haben kann, ohne dabei eine unbequeme Länge nöthig zu haben.

Die Redaction der *Annales de Chimie et de Physique* \*) hat folgendes pyrometrisches Princip angegeben. Man nimmt zwei verschiedene Massen  $M$  und  $M'$  von demselben nicht schmelzbaren Körper; am besten wendet man dazu ein Metall an, zu platten Ringen gearbeitet, um Fehler von mangelnder Wärmeleitung zu vermeiden; nachdem man sie in die höhere Temperatur  $x$ , welche gemessen werden soll, gebracht hat, und sie dieselbe angenommen haben, werden sie allmähig in

**Pyrometer-  
Versuche und  
neues pyrometrisches  
Princip.**

\*) *Ann. de Ch. et de Phys.*, LXII., 334.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

Massen von Wasser  $m$  und  $m'$  gelegt (in  $m$  und  $m'$  ist zugleich das kupferne Gefäß, worin das Wasser enthalten ist, mit inbegriffen), und dessen Temperatur  $t$  ist. Wenn dann  $\vartheta$  und  $\vartheta'$  die Temperatur ist, welche das kupferne Gefäß, das Wasser und die eingelegten  $M$  und  $M'$  annehmen, so erhält man, wenn  $c$  die specifische Wärme des Metalls ist:

$$Mc(x - \vartheta) = m(\vartheta - t)$$

$$M'c(x - \vartheta') = m(\vartheta' - t),$$

werden diese Gleichungen getheilt und reducirt, so bekommt man, zur Bestimmung von  $x$ , eine von dem veränderlichen  $c$  unabhängige Gleichung, nämlich

$$x = \frac{h\vartheta'(\vartheta - t) - n\vartheta(\vartheta' - t)}{h(\vartheta - t) - n(\vartheta' - t)},$$

worin  $h$  und  $n$  repräsentiren  $M'm$  und  $Mm'$ . Welche Schwierigkeiten dabei durch Verdunstung des Wassers, Abkühlung durch die Luft, u. s. w. entstehen können, ist nicht ermittelt; es handelte sich hier nur darum, die Theorie zu geben.

Ein ähnliches Pyrometer-Princip ist von Pouillet\*) ausgeführt worden. Er wandte als Metall Platin an, und suchte dessen verschiedene Wärmecapacität für verschiedene Temperaturen zwischen  $100^\circ$  und  $600^\circ$ , zu bestimmen. Bei  $+100^\circ$  fand er sie  $= 0,0335$ , bei  $+500^\circ = 0,03518$ , bei  $+1000^\circ = 0,03728$ , bei  $+1500^\circ = 0,03938$ , wobei jedoch der Fehler in den Bestimmungen zu bemerken ist, der aus der unrichtigen Zahl für die Ausdehnung der Luft durch die Wärme entstehen kann, welche bei 1500 bis fast auf  $40^\circ$  gehen

\*) Poggend. Ann. XXXIX., 567.

kann. Durch Kenntniss der variirenden specifischen Wärme des Metalls für verschiedene Temperaturen brauchte nur ein einziges Stück Metall angewandt zu werden, welches eine 178 Grammen schwere Kugel war. Die Wassermenge nebst Gefäss und Thermometer wogen 1706,4 Grammen. Diese Methode hat jedoch die Unbequemlichkeit, dass aus jeder Beobachtung eine besondere Untersuchung gemacht werden muss.

Zu demselben Zweck bediente er sich noch einer anderen Methode, die in einem Luftthermometer von Platin bestand, mit einem Rohr von Platin, verlängert zuerst mit Silber und dann mit Glas, und sich in einen umgekehrten Heber endigend, der an dem oberen Ende verschlossen war und in der Biegung Quecksilber enthielt, so dass es zwei, einander das Gleichgewicht haltende, gleich hohe Säulen bildete. Von der Biegung des Hebers ging ein anderes aufwärts gebogenes Rohr aus, versehen mit einem kleinen Zapfen; es ist offen, und enthält ebenfalls Quecksilber, welches durch den Zapfen so regulirt werden kann, dass es mit dem in den beiden andern Schenkeln gleich hoch steht. Wenn die Platinkugel erhitzt wird, so steigt das Quecksilber stark in dem offenen, aber auch etwas in dem verschlossenen Schenkel; bis endlich die Luft hinaufgeht und sich in diesem ansammelt, welcher deshalb graduirt ist. Bei Beendigung des Versuchs wird das Gleichgewicht des Quecksilbers in allen drei Schenkeln wieder hergestellt, wo dann das Luftvolum in dem zugeblasenen für die letzte Temperatur, welche die Kugel bekommen hat, gemessen wird. Da aber nicht alle Theile des Apparats die Tempe-

ratur der Kugel haben, so bedarf das Resultat einer Berechnung zur Correction des daraus entstehenden Fehlers, für welche auch Data und Methoden angegeben worden sind. Diese Methoden werden eigentlich angewandt, um noch eine dritte zu controliren, die viel leichter anzuwenden ist, deren Angaben aber, durch Vergleichen mit positiveren, obgleich unbequemerer Methoden, in Temperaturgrade verwandelt werden müssen. Diese dritte Methode besteht in der Anwendung eines thermo-elektrischen Paares, und der Messung der Abweichungen der Magnetnadel. Dieses Paar besteht aus einem Flintenlauf, in dessen Schwanzschraubengänge das Ende eines langen und festen Platindrahts gelegt ist, über welchem dann die Gänge zugenieter worden sind, so dass er vollkommen bedeckt wird. Das freie Ende geht durch den Kanal des Laufs aus. Auf das andere Ende des Laufs ist ein anderer Platindraht festgelöthet. Wenn das Instrument angewendet wird, so setzt man die freien Enden dieser Drähte durch Quecksilber in leitende Verbindung mit einem elektro-magnetischen Multiplicator, und der Grad der Abweichung der Nadel zeigt den Temperaturgrad des erhitzten unteren Endes des Laufs an, nach den Vergleichen, die man mit einem der vorhergehenden Pyrometer erhalten hat.

Mit diesen Pyrometern sind folgende Temperatur-Bestimmungen gemacht worden:

Anfangendes Rothglühen . . . . .	525° C.
Dunkelroth . . . . .	700
Kirschroth, anfangendes, . . . . .	800
— stärkeres, . . . . .	900

Kirschroth, völliges, . . . . .	1000
Dunkel Orangeröth . . . . .	1100
Helles Glühen . . . . .	1200
Weissglühen . . . . .	1300
Starkes Weissglühen . . . . .	1400
Blendendes . . . . .	1500 bis 1600

Folgende Schmelzpunkte werden nach seinen Versuchen für Metalle angegeben:

Silber . . . . .	1000° C.
Gold . . . . .	1200
Leicht schmelzbares, weisses Roheisen	1050
Schwerer schmelzbares . . . . .	— „ 1100
Schwer schmelzbares graues Roheisen	1200
Stahl, ungleichschmelzbarer v.	1300 bis 1400
Eisen . . . . .	von 1500 bis 1600.

Bei der Erfahrung über das Schmelzen der Metalle, wie man sie aus den Versuchen in unseren chemischen Oefen haben kann, ist es schwer zu verstehen, dass Gusseisen leichter schmelzbar sei, als Gold. Vor dem Löthrohr kann man leicht einen viertel bis einen halben Ducaten schmelzen, vergebens versucht man aber das kleinste Körnchen Gusseisen zu schmelzen, auch bei gehöriger Vermeidung seiner Oxydation.

Cagniard dela Tour\*) hat die Anwendung eines Rohrs von Eisen oder Platin vorgeschlagen, von dessen durch die Temperatur veränderten Ton der Temperaturgrad nach von ihm angegebenen Formeln soll berechnet werden können.

Magnus \*\*) hat verschiedene Beobachtungen über die Erscheinungen mitgetheilt, welche statt-

Destillation  
von ungleich

\*) Poggend. Ann. XXXIX., 580.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII., 481.

flüchtigen  
Flüssigkeiten.

finden, wenn zwei Flüssigkeiten von ungleicher Flüchtigkeit zusammen destillirt werden, ein Gegenstand, dessen theoretische Einzelheiten bereits von Gay-Lussac erörtert worden sind. Die Resultate seiner Versuche sind: 1) Wenn zwei Flüssigkeiten, *die sich nicht mischen*, zusammen destillirt werden, und die weniger flüchtige specifisch leichter ist, und also auf der flüchtigeren schwimmt, z. B. wenn man Terpenthinöl mit Wasser, oder Wasser mit Schwefelkohlenstoff destillirt, so wird der Kochpunkt der flüchtigeren Flüssigkeit höher, die Temperatur der gemischten Dämpfe aber niedriger, als wenn die flüchtigere Flüssigkeit allein destillirt wird. Wasser mit Terpenthinöl kochte bei  $+102^{\circ}$ , und die Temperatur der Dämpfe war  $=94^{\circ},5$ . Schwefelkohlenstoff kochte unter Wasser bei  $+47^{\circ}$ , und die Temperatur der Dämpfe war  $=43^{\circ},5$ . Die Ursache dieses Verhaltens ist, dass die Schicht der oben aufschwimmenden Flüssigkeit einen Druck auf die untere ausübt, und dieser Druck entspricht, wie Magnus fand, der erhöhten Temperatur des Kochpunctes; die verminderte Temperatur der Dämpfe dagegen entsteht aus der Verdunstung der weniger flüchtigen Flüssigkeit in dem Gas der flüchtigeren, was die im vorigen Jahresberichte S. 56. gegebene Erklärung der Dampfbildung in kochenden Salzlösungen zu bestätigen scheint. Geschieht das Kochen in Glasgefäßen, so findet bei diesen Destillationen noch ein Umstand statt, nämlich das sogenannte Stossen, wobei die Flüssigkeit für eine Weile aufhört zu kochen, und die Dämpfe dann mit einer kleinen Explosion die oberste Schicht der Flüssigkeit durchbrechen, bei welcher Gele-

geht öfters Theile der gemischten Flüssigkeit überworfen werden, worauf das Kochen einige Augenblicke fortfährt, dann wieder aufhört, und das Stossen auf's Neue erfolgt. Magnus leitet dieses von einer Zähigkeit oder Cohäsionskraft der oberen Schicht her, unter welcher die untere wie in einem verschlossenen, aber zerbrechlichen Gefäß erhitzt zu betrachten ist, welches bei jedem Stossen zerbrochen wird. Die Temperatur des Wassers steigt dabei bis zu  $+103^{\circ}$ , wenn die obere Schicht Terpenthinöl ist; nach dem Stossen fällt sie wieder auf  $+102^{\circ}$ , und erhält sich dabei so lange, als das Kochen fortfährt. Ein hineingeworfener Platindraht, oder selbst Eisendraht, welcher jedoch vor dem Anfange des Kochpunctes eingelegt werden muss, verhindert diese Erscheinung, und das Wasser kocht von dem Draht aus ohne alles Stossen. Wenn von zwei gemischten Flüssigkeiten *die am wenigsten flüchtige auf dem Boden liegt*, so besitzt die obere ihren gewöhnlichen Kochpunct und kocht von der Oberfläche der unterliegenden.

2) Wenn Flüssigkeiten sich mit einander mischen, was durch eine gegenseitige Verwandtschaft geschieht, so ändert sich das Verhalten, und diese Verwandtschaft, die mit in's Spiel kömmt, wird dann Ursache, dass die Dämpfe nicht mehr in dem Verhältnisse der Tension einer jeden dieser flüchtigen Flüssigkeiten übergehen, und dass der Kochpunct beständig steigt, bis das Gleichgewicht zwischen der Verwandtschaft und den Tensionen bewirkt, dass er stationär wird, und beide fortwährend in demselben unveränderten Verhältnisse übergehen. Ein Gemisch von viel Alkohol mit wenig



*Elektricität.  
Ursache der  
Elektricitäts-  
Erregung.*

Wasser liefert zuerst einen weniger wasserhaltigen Alkohol, gegen das Ende aber kann er durch Destillation nicht mehr concentrirt werden, indem dann beide in unverändertem Verhältnisse übergehen.

In mehreren der vorhergehenden Jahresberichte habe ich der Untersuchungen erwähnt, welche von verschiedenen Naturforschern, besonders von Aug. de la Rive, angestellt worden sind, um darzulegen, dass die Ursache der Elektricitäts-Erregung in der elektrischen Säule nicht in der Berührung der da wirkenden Körper liege, sondern primitiv in der chemischen Wirkung, welche sie auf einander ausüben. De la Rive \*) setzt noch seine Forschungen zur Stütze für diese Meinung fort. Die von ihm mitgetheilten Versuche sind nicht ohne Interesse in Betreff von kleineren Einzelheiten, die sie darlegen, wiewohl sie, wie mir scheint, für die dabei bezweckte Hauptfrage nichts entscheiden. Diese ist meiner Meinung nach auf einen solchen Punct gebracht, dass sie nur durch einen richtig aufgefassten Begriff entschieden werden kann. Durch seine Versuche ist De la Rive zu folgendem Schluss geführt worden, welchen ich hier in wörtlicher Uebersetzung seiner eignen Worte anführen will:

„Der Zusammenhang zwischen der Kraft, welche wir *chemische Verwandtschaft*, und der, welche wir *Elektricität* nennen, scheint mir ein solcher zu sein, dass er mehr und mehr darlegt, dass diese beiden Kräfte nichts anders sind, als zwei ungleiche Formen, unter welchen sich ein und dieselbe Kraft offenbaret.“

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXL, 38. LXII., 147.

Mag es mir erlaubt sein, bei dieser Gelegenheit an das zu erinnern, was bereits im Jahresb. 1830. S. 22. bei der Recension von De la Rive's erster und ausführlichster Arbeit hierüber angeführt wurde, wo gerade derselbe Schluss in Betreff der hydro - elektrischen Erscheinungen, die damals noch nicht von De la Rive angenommen wurden, dargestellt wurde, als beweisend, dass alle in dieser Beziehung angestellten Versuche zu keinem Resultat führten; denn, wenn sie dieselbe Kraft wären, so können sie natürlicherweise nicht für das Erregungs - Moment unterschieden werden; es ist nur eine, der Materie inwohnende Kraft, welche die Erscheinung hervorbringt, deren beide Formen von den äusseren Umständen bestimmt werden, unter welchen sie in Wirksamkeit kommt. Sobald es zugegeben wird, dass die Verwandtschaft und die elektrischen Relationen der Körper dieselbe Kraft sind, so muss auch zugegeben werden, dass diese Kraft sich äussert, wenn sie mit einander in Berührung kommen, ohne welche, wie die Erfahrung lehrt, alle Wirkungen ausbleiben. Diese ist dann die absolute Bedingung für die Kraft - Aeussertung, und kann also mit Grund als das erste Moment darin betrachtet werden, wodurch die Elektrizitäts - Entwicklung und das Verwandtschaftsspiel auf ein Mal und aus derselben Ursache hervortreten. Mir scheint es dabei eine Contradictio in adjecto zu sein, wenn einer zu beweisen sich vornehmen wollte, dass nicht die Berührung der Körper, sondern die chemische Einwirkung zwischen ihnen, das erste Moment für die Entwicklung hydro - elektrischer Erscheinungen sei. Die Frage

reducirt sich dann ganz einfach dahin: kann die Kraft unter der einen Form hervortreten, ohne sich auch unter der anderen zu zeigen? Dass solches möglich sei, ist eine wohl bekannte Sache, da sie in allen chemischen Processen unter der einen Form wirksam ist, ohne dass die andere anders, als durch besondere Vorkehrungen zu ihrer Hervorbringung, sich zeigt. Kein hydro-elektrischer Versuch, bei dem chemische Wirksamkeit stattfindet, kann also von entscheidender Art sein, und alle Beweise, die man davon herzuleiten sucht, zeigen nur, dass man die Frage nicht von ihrer rechten Seite aufgefasst habe. Sie muss unter solchen Verhältnissen untersucht werden, bei denen keine chemische Wirkung stattfinden kann. Auch dieses hat De la Rive versucht; bekanntlich haben viele Naturforscher, gleichwie De la Rive, sich bemühet zu zeigen, dass Volta's sogenannter Grundversuch, die EE durch Berührung von zwei Metallen zu erregen, falsch sei und auf einem wirklich vorgehenden Oxydations-Process des oxydirbareren Metalls beruhe. Aber von allen den Versuchen, welche in dieser Beziehung angestellt worden sind, kenne ich keinen einzigen, welcher gegen die Wirkung des blossen Contacts der Metalle zur Erregung der Elektrizität mehr bewiese, als Volta's einfacher Versuch für dieselbe beweist. Man kann damit noch nicht weiter kommen, als dass man die Sache als noch unentschieden betrachtet, dass aber die grössere Wahrscheinlichkeit auf Volta's Seite liege. Man kann sich nicht vorstellen, dass eine unmerkliche Oxydation in einem nicht leitenden Medium,

wie die Luft, an dieser Erscheinung auf dieselbe Weise theilnehmen sollte, wie die Trennung der Bestandtheile in einer Flüssigkeit. Ich habe bereits seit 18 Jahren zwei sogenannte trockne Säulen, ohne äussere Bekleidung und also der Luft völlig zugänglich, die noch eben so wirksam sind, als zu der Zeit, wo ich sie erhielt, und um welche die Figuren von Staub, welche sich auf die nebenstehende Wand legen, die Auswechslung der EE durch die Luft anzeigen, welche zwischen ihren nahe an einander stehenden, entgegengesetzten Polen beständig fortfährt. Ihre Metallflächen sind inwendig noch rein; wenn nun die der Elektricitäts-Entwicklung entsprechende andere Form der Aeusserung der Grundkraft, nämlich die Ausübung der chemischen Verwandtschaft, für die erstere eine absolute Bedingung sein würde, so müssten Spuren ihrer Wirkungen sichtbar werden, und innerhalb einer kleineren Anzahl von Jahren, als ich vorhin anführte, das eine der Metalle in Oxyd verwandelt haben. Verhältnisse dieser Art reden eine weit deutlichere Sprache, als delicate, augenblickliche Versuche, bei denen unbemerkte Irrungen leicht möglich sind, oder bei denen die Abweichungen des Resultats von dem, was hätte eintreffen müssen, fremden Einwirkungen von zu kleinem Moment, um sich deutlich zu offenbaren, zugeschrieben werden.

Nach dieser allgemeinen Uebersicht des Gegenstandes komme ich etwas näher zu De la Rive's Arbeit. Er stellt darin drei Principe auf, nämlich:

1) Wenn zwei verschiedenartige Körper sich einander in einer Flüssigkeit berühren, oder in

*einem Gas, welches auf den einen oder auf beide chemische Wirkung ausübt, so wird Elektrizität entwickelt.*

2) Wenn weder das Gas noch die Flüssigkeit einen chemischen Einfluss auf einen dieser Körper ausübt, so wird keine Elektrizität entwickelt, *sofern nicht mechanische Mitwirkung oder eine Mitwirkung der Wärme stattfindet.*

3) Die durch die chemische Wirkung entwickelte Elektrizität hat nicht, unter allen Umständen und Formen, eine Intensität, die der Lebhaftigkeit der chemischen Wirkung entspricht. Zwei Umstände haben auf diese Intensität hauptsächlich Einfluss, nämlich die unmittelbare, mehr oder weniger erfolgende, Sättigung der beiden Elektrizitäten mit einander, und die eigenthümliche Natur des chemischen Processes, durch welchen die Elektrizität erregt wird.

In Rücksicht auf das erste Princip und den Theil desselben, welcher sagt, dass Elektrizität entwickelt werde, wenn zwei ungleichartige Körper sich in einem Gas einander berühren, wovon der eine angegriffen werden kann, so zerfällt der Beweis dafür in 1) darzulegen, dass Elektrizität durch Berührung mit Gasen, wovon die Körper angegriffen werden, wirklich entwickelt wird, und 2) dass die Contacts-Elektrizität in Volta's Versuche darauf beruht.

Den Beweis für den ersteren Fall nimmt er davon her, dass, wenn man ein wasserfreies Gemisch von Luft und Chlorgas zuerst durch ein Platinrohr, welches mit der Erde in leitender Verbindung steht, um alle  $+E$ , die das Gas von seiner Entwicklungs-Quelle mitführen kann, abzu-

leiten, und hierauf durch ein isolirtes Rohr von sehr dünnem Kupfer, und davon wieder zu einem Platinrohr, welches ebenfalls isolirt ist, leitet, man das Kupferrohr negativ und das Platinrohr positiv elektrisch findet; letzteres davon, dass das Platinrohr von der  $+$  E, die das Gas mitführte; positiv elektrisch wird. Bei diesem Beweise kann mit Recht bemerkt werden, dass er von der Art ist, dass die Folge der chemischen Verbindung zwischen Chlor und Kupfer eine solche sei, dass das elektrische Gleichgewicht darin nicht gestört werden konnte, da die positive E. des einen genau mit der negativen des andern gesättigt wird, wie er auch anmerkt, dass es der Fall sei, wenn das Gas reines Chlorgas und die Wirkung also stark ist. Dann kann man nicht einsehen, weshalb das Kupfer mit negativ elektrischer Tension nicht die positive Tension des Gases eher wegnimmt, als das Platinrohr, denn wenn die Frage über die Tension entsteht, kann die Anlaufung oder der poröse Ueberzug in dem Rohr, der ein neues Anfressen nicht hindert, auch nicht die Absorption der  $+$  E verhindern, welche an den Anfressungspuncten in dem Gase von der  $-$  E. frei wird, die auf demselben Anfressungspuncte in dem Metall frei wird. Wie also auch dieses Factum erklärt werden mag, so ist es klar, dass es zu einer anderen Klasse von Electricitäts-Entwicklungen gehört, als die, welche von Affinitäts-Aeusserung hervorgebracht werden. Den Beweis für die letztere, oder dass die Oxydation die Ursache des Resultats in Volta's Versuch sei, leitet er von der Eigenschaft des Zinks her, sich bei völlig reiner metallischer Oberfläche sehr bald

Elektricitäts-  
Entwick-  
lung.

mit einem grauen Häutchen von Suboxyd zu überziehen. Volta's Versuch leite sich, nach seiner Meinung, von der Bildung dieses oxydirten Ueberzugs her; die Oxydation ist in jedem Augenblick schwach, fügt er hinzu; aber nach Faraday's Berechnung soll die Menge von EE, die entwickelt wird, wenn sich 1 Gran Zink auflöst, die Menge der EE in dem stärksten Blitzschlage übersteigen. Wir lassen die Sicherheit dieser Berechnung und die Vergleichung mit einer absolut unbekannten und unbestimmbaren Menge auf sich beruhen, und halten uns zur Hauptsache, dass nämlich die Möglichkeit der Oxydation des Zinks in der Luft nicht beweist, dass sie die Ursache des Resultats von Volta's Versuch ist, dass sie nichts über die Rolle des Kupfers, welches dabei doch nothwendig ist, angibt, denn das Zink allein bewirkt nicht das Phänomen, wiewohl es oxydirt wird. Es sind einige Versuche über elektrische Ströme auf nassem Wege ohne chemische Wirksamkeit angestellt worden. Dahin gehört ein Versuch von Becquerel, mit Gold und Platin in Wasser einen am Multiplicator deutlichen Strom zu erhalten. Diesen Versuch erklärt er durch die Oxydation, welche das Gold in Wasser erleiden soll, denn, fügt er hinzu, bekanntlich wird auch das Gold an der Luft matt, und eine andere Erklärung dieser Erscheinung ist nicht zu geben. Er scheint dabei ganz übersehen zu haben, dass gerade der Satz, welchen er widerlegen will, darüber eine einfache Erklärung gibt: dass Gold in Wasser oder in der Luft nicht oxydirt wird, ist allgemein bekannt; Jahrtausende hindurch aufbewahrte Goldstücke sind auf ihrer

Oberfläche noch vollkommen metallisch; zwischen Beschmutzen oder Bestäuben und Oxydation ist ein grosser Unterschied. Ein Versuch von Faraday zeigt, dass gut und gleichförmig mit Quecksilber überzogenes Zink von Wasser, dem man ein wenig Säure zugesetzt hat, nicht angegriffen wird, wird es aber in der Flüssigkeit von Platin berührt, so wird das Wasser zersetzt und das Zink oxydirt. Diesen Versuch erklärt er auf die Weise, dass das Zink wirklich angegriffen werde, sich aber mit einer so grossen Anzahl microscopischer Wasserstoffgasblasen bedecke, dass die Säure das Zink nicht berühren könne. Kommt dann Platin hinzu, so gehe die Wasserstoffgas-Entwicklung zu diesem über, und die Oberfläche des Zinks werde wieder für die Säure zugänglich.

Der angenommene Wasserstoffgas-Ueberzug auf dem Zink ist jedoch nichts anders, als ein Vorwand, und ist, als physisches Hinderniss für den Zugang der Säure, eine Unmöglichkeit. Payen's Erfahrung, dass das Eisen in einer Lösung von kohlensaurem Kali nicht oxydirt wird, hat er ebenfalls für seine Beweisführung angewandt. Eine reine Eisenscheibe und eine Platinscheibe wurden in eine Flasche gestellt, die eine Auflösung von kohlensaurem Kali enthielt; die Scheiben gingen durch den Kork und kamen ausserhalb in metallische Berührung. In drei Jahren rostete das Eisen in der Flüssigkeit nicht. Daraus zieht er die Folgerung, dass Eisen und Platin durch Berührung keinen elektrischen Strom durch Contact hervorbringen können, ungeachtet die alkalische Flüssigkeit wohl leitend ist. Dieser Versuch scheint für die Abwesenheit aller



Oxydation des Eisens entscheidend zu sein, und kann daher dienlich scheinen, gerade das Gegenheil von dem zu beweisen, was De la Rive damit bezweckte. Stellt man ihn so an, dass die Enden des Eisens und Platins mit den Enddrähten des Multiplicators mittelst kleiner Quecksilberschalen communiciren, so zeigt eine *gewöhnliche* Magnetnadel, die keinen ausgezeichneten Grad von Empfindlichkeit besitzt, dass ein, ob schon schwacher, Strom entsteht, und diese Wirkung auf die Nadel ist deutlich und umzukehren, wenn die Drähte in den Schalen umgewechselt werden. Inzwischen findet bei dem Eisen und Platin ein eigener Umstand statt, auf welchen wir weiter unten zurückkommen werden, der Ursache ist, dass sie als Beweis für oder gegen diese Frage nicht angewandt werden können.

De la Rive hat später einige Ideen über die Theorie der elektrischen Säule angegeben, in Betreff welcher ich auf die Abhandlung verweisen muss, zumal er anführt, dass er künftig eine vollständig ausgeführte Theorie für dieselbe vorzulegen beabsichtige. Er hat ferner seine Methoden beschrieben, die von der Säule hervorgebrachten Erscheinungen zu messen. Die Tension derselben wird mit einem Condensator und einem einfachen Goldblatt-Elektrometer gemessen, ohne trockne Säulen, welche bisweilen zu Fehlern führen; die chemische Quantität ihrer Wirksamkeit wird mittelst des Gasvolums gemessen, welches von saurem Wasser entwickelt wird; anstatt aber das Gas zu messen, misst er das Wasser, welches während der Operation aus einem beim Anfange des Versuchs damit gefüllten Apparat ver-

dringt wird, unter Beobachtung der Correctionen für veränderten Druck und Temperatur. Die Wärme-Entwicklung wird auf die Weise gemessen, dass der Strom durch ein Breguetsches Thermometer geleitet wird, welches aus einem spiral-förmig gewundenen Metalldraht besteht, dessen Index also sogleich nicht nur die Wärme-Entwicklung, sondern auch die entstehende Gradzahl, zu erkennen gibt. Zur Messung der Intensität des Stroms bedient er sich Becquerel's doppelten elektro-magnetischen Multipliers. In Betreff der Einzelheiten der angestellten Versuche, die viel Interessantes enthalten, ohne eigentlich etwas Neues, von Wichtigkeit darzulegen, muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Schönbein, \*) welcher die zuerst von Keir angeregten und hierauf von Herschel d. J. und Wetzlar weiter verfolgten Untersuchungen, (Jahresb. 1829 S. 103. und 1831 S. 120.) über die Veränderungen in den elektro-chemischen Reactionen des Eisens, wieder aufgenommen und weiter ausgeführt hat, wie ich in dem Folgenden noch näher berichten werde, hat den veränderten Zustand, in welchen das Eisen gebracht werden kann, als Beweis der Ungültigkeit der Contact-Elektricität benutzen wollen; um aber diesem Gegenstande mehr Gewicht zu geben, beginnt er damit, zu erklären, dass die, welche in diesem Fall anders denken, es bis zu einem gewissen Grade aus Mangel an eignem Urtheil thun. „Dieses Festhalten an einer Ansicht,“ sagt er, „deren Grundlosigkeit bewiesen ist, rührt wohl zum Theil von der

Schönbein's  
Beweise gegen die Existenz der  
Contact-Elektricität.

\*) Poggend. Ann. XXXIX., 351.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

grossen Auctorität Volta's, ihres unsterblichen Urhebers, her.“ Der neue Beweis besteht darin dass Eisen in dem veränderten Zustande nicht Kupferauflösungen reducirt, nicht einmal, wenn es in der Lösung mit Platin in Berührung kommt, und dass von diesen beiden Metallen, mit der Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, ein am Multiplicator bemerkbarer elektrischer Strom nicht hervorgebracht werden kann, was doch sogleich geschieht, wenn das Eisen in seinen gewöhnlichen Zustand versetzt wird. Mit diesem Todesstoss für die Contact-Elektricität verhält es sich so, dass wenn, wie nun ungetheilt angenommen zu werden scheint, Elektricität und chemische Verwandtschaft dieselbe Grundkraft sind, hieraus folgt, dass mit der Veränderung der Affinität sich auch die elektrischen Relationen ändern, und daraus muss wieder folgen, dass der Zustand des Eisens dabei zu einem solchen Grade von Negativität übergegangen sein könne, dass es in Berührung mit Platin nicht mehr, als Iridium oder Rhodium, EE entwickelt. Dieses Argument gegen die Contact-Elektricität ist eigentlich zuerst von Faraday \*) ausgegangen, welcher jedoch selbst fand, dass zwischen Eisen und Platin in diesem Abstände kein hydro-elektrischer Strom entsteht, wohl aber zwischen Eisen und Silber, wobei das Silber die Rolle des Zinks, und das Eisen die des Platins oder des elektronegativeren Metalls spielt. Dieser Versuch beweist also nichts für oder gegen die Wirklichkeit der Contact-Elektricität, er zeigt bloss, dass das Eisen in diesem Zustan-

---

\*) L. and E. Phil. Mag. IX., 60.

de ein stark elektronegatives Metall ist, welches Contact E mit positiveren Metallen gibt, aber nicht mit negativeren.

Delffs \*) hat Berechnungen über die Unterschiede der Tension in der elektrischen Säule, wie sie durch Anwendung von verschiedenen Metallen in den Paaren entstehen können, angestellt, und ist dabei zu folgendem Schluss-Resultat gekommen: „Obgleich also die Spannungen zweier Metalle durch das Dazwischentreten anderer Metalle Aenderungen erleiden können, und um den Ausfall mancher *elektrostatischer* Versuche richtig zu beurtheilen, nicht übersehen werden dürfen, so ist doch die Berücksichtigung dieser Zwischenmetalle bei allen *elektrodynamischen* Versuchen überflüssig, weil aus der Vergleichung der angeführten Combinationen erhellt, dass der *Spannungsunterschied* (nicht aber die *Spannungen*) der Endglieder einer Reihe willkürlich gewählter Metalle in allen Fällen derselbe ist, welchen die Endglieder bei unmittelbarer Berührung erlangen würden.“\*\*)

Elektrische  
Tension in  
der Säule.

Daniell \*\*\*) hat eine neue, beständig wirk-same elektrische Säule construiert. Jedes Paar derselben besteht aus einem cylindrischen Becher von Kupfer, einem kleinen soliden Cylinder von Zink, welcher auf einen kleinen Abstand rund um mit einem Beutel von Ochsenblase oder Amnioskaut umgeben ist, in welchen eine verdünnte

Eigene Con-  
struction der  
elektrischen  
Säule.  
Daniell.

\*) Poggend. Ann. XXXVIII., 464.

\*\*) Im schwedischen Original ist hier bemerkt: Wenn hier in Klarheit vermisst wird, so darf dies nicht dem Uebersetzer zugerechnet werden.

\*\*\*) L. and E. Phil. Mag. VIII., 421; IX., 377.

Schwefelsäure aus 100 Theilen Wasser und 2 Theil concentrirter Schwefelsäure gegossen wird Ausserhalb des Beutels wird eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gegossen. Dadurch besteht die Flüssigkeit aus zweien, die mit einander durch die nasse Haut in leitende Gemeinschaft stehen. Der Zink-Cylinder innerhalb des einen Kupfer-Cylinders wird mit dem nächsten Kupfer-Cylinder in leitende Verbindung gesetzt, und so die ganze Reihe durch. Der Zweck ist, die Schwächung des Apparats zu verhindern, welche durch die Reduction des Kupfers auf das Zink entsteht (was sonst nothwendig eintreffen würde), und die saure Flüssigkeit wechseln zu können, ohne die andere wechseln zu müssen. Wenn die Säure anfängt gesättigt zu werden, wird etwas mehr Säure zugesetzt, und wenn das Liquidum auf diese Weise eine gewisse Concentration erhalten hat, so zieht man es mittelst eines Hebers von dem Boden ab, und ersetzt es von oben durch neue Säure. Um die Kupferlösung genau gesättigt zu erhalten, werden Stückchen von Kupfervitriol in die Oberfläche der Flüssigkeit gestellt, die dann in dem Maasse aufgelöst werden, als sich das Kupfer reducirt. Diese Batterie soll willkürlich lange in gleicher Wirksamkeit erhalten werden können. Eine Endosmose scheint hier nicht in Anschlag gebracht zu sein, auch nicht das allmälige Zuwachsen der Kupfer-Cylinder durch das sich darauf befestigende reducirt Kupfer, was doch schwerlich zu vermeiden sein dürfte, wenn es darauf ankäme, den Versuch längere Zeit fortzusetzen. Mul-

lins<sup>\*)</sup> wendet in einem ähnlich eingerichteten Apparate eine Lösung von Salmiak in 20 Theilen Wasser anstatt der Säure an, und erhält davon eine länger dauernde Wirkung. Cullan<sup>\*\*)</sup> hat eine Riesenbatterie von 20 Zink- und Kupfer-Paaren beschrieben, in welcher das Zink eine Quadratelle und das Kupfer doppelt so viel beträgt. Sie ist so bequem eingerichtet, dass man jedes Paar mit Leichtigkeit einzeln anwenden, oder eine beliebige Anzahl zu einem einzigen verbinden kann.

Mullins.

Cullan.

De la Rue<sup>\*\*\*)</sup> hat gezeigt, dass eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, ohne die eben angeführte Vorrichtung von Daniell, in Trogbatterien als Flüssigkeit angewandt, von ungewöhnlicher und lange dauernder Wirksamkeit ist, die so lange fortfährt, als noch Kupfer in der Lösung zurück ist, und selbst noch, wenn nur noch schwefelsaures Zinkoxyd übrig ist. Es fällt gewiss sogleich Kupfer auf das Zink, bevor die Batterie in Wirksamkeit kommt, aber dieses scheint die Kraft desselben nicht bedeutend zu verändern.

Schwefelsaure Kupferlösung als Flüssigkeit in der Säule.

Der von Becquerel beschriebene Apparat (Jahresb. 1837 S. 38.), worin ein elektrischer Strom durch Sättigung von Salpetersäure mit Kali entstehen sollte, ist von Mohr<sup>†)</sup> genauer untersucht worden. Mohr hat Faraday's Angabe, dass hierbei keine Elektrizität entstehe, vollkommen bestätigt gefunden. Dagegen zeigte sich bei

Becquerel's Apparat von Salpetersäure, Kali u. Platin, widerlegt.

<sup>\*)</sup> L. and E. Phil. Mag. IX., 283.

<sup>\*\*)</sup> L. and E. Phil. Mag. XI., 472.

<sup>\*\*\*)</sup> L. and E. Phil. Mag. IX., 484.

<sup>†)</sup> Poggend. Ann. XXXIX., 129.

der Anwendung einer Salpetersäure, die vorher durch Kochen nicht von salpetriger Säure befreit worden war, in der Berührungsfläche des Kali's und der Säure eine Gasentwicklung, und dieses Gas war Stickoxydgas. Bei dieser Gelegenheit gab der Multiplicator einen sehr schwachen Strom zu erkennen. Mit Schwefelsäure oder Salzsäure und Kali entstand nicht die geringste Spur eines elektrischen Stroms.

Zerstreuung  
der EE durch  
Spitzen.

Belli \*) hat zu zeigen gesucht, dass die negative Elektricität durch Spitzen weit stärker zerstreut werde, als die positive. Hierzu wandte Belli ein Quadrant- Elektrometer an, dessen Kugel  $10\frac{1}{2}''$  bedurfte, um von  $20^\circ$  auf  $10^\circ$  zu fallen, wenn der Conductor positiv elektrisch war, dieselbe Gradzahl aber auf  $4'30''$  fiel, wenn er negativ elektrisch war, unter übrigens gleichen Umständen. Peltier \*\*) hat darzulegen gesucht, dass dieses gänzlich falschen Angaben des Quadrant- Elektrometers zugeschrieben werden kann, und sich daher auch niemals bei Coulomb's weit genaueren Versuchen zeigte. Um den Fehler bei Messungen von Tensionen zu vermeiden, hat er daher ein neues Elektrometer construiert und beschrieben, dessen Beschaffenheit ohne Figuren nicht deutlich gemacht werden kann, dessen Princip aber sehr sinnreich ist. Es besteht nämlich in einer dünnen leichten Kupfernadel, die an einem Ende ein kugelförmiges Gegengewicht von Gummilack hat, so dass deren Schwerpunkt nahe an die Kugel fällt. An diesem ist sie mittelst ei-

Peltier's  
Elektrome-  
ter.

\*) Bibliotheque Universelle de Geneve Sept, 1836, 152,

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 422,

nes polirten Stahlzapfens sehr leicht beweglich aufgehangen. Um ihr eine bestimmte Richtung zu geben, ist ihr ein feiner, schwach magnetisirter Stahldraht hinzugefügt. Bei Anstellung eines Versuchs wird sie so gestellt, dass die magnetische Kraft der Erde sie an den Körper zu halten strebt, dessen Tension gemessen werden soll, und welche dann durch die Anzahl von Graden ausgedrückt wird, um welche die Nadel von dem magnetischen Meridian des Ortes abweicht. Es versteht sich, dass man Nadeln von mehreren verschiedenen Graden von magnetischer Polarität, das heisst hier von verschieden starker Tensionskraft, anwenden kann.

Mehrere englische Naturforscher, und unter ihnen Faraday, haben die Flamme in Rücksicht ihres Vermögens, den elektrischen Strom zu leiten, so betrachtet, als sei sie nur erhitzte Luft, die die E. weit besser durchlasse, als bei gewöhnlicher Temperatur, ohne dabei das von Erman entdeckte Vermögen derselben, für die positive Elektricität ein specifischer Leiter, und für die negative E. ein Isolator zu sein, in Betracht zu nehmen. Dieser Gegenstand ist von Andrews\*) wieder aufgenommen worden, welcher durch eine sehr interessante Reihe von Versuchen diese specifische Leitungskraft der Gasflamme, der Flamme von Alkohol und von Kohlen, nachgewiesen hat, welche Leitungskraft er dagegen gar nicht bei Luft fand, die so stark erhitzt war, dass Platindrähte darin glühend wurden. Ausserdem fand er, dass diese Eigenthümlichkeit im

Leitung vermögen der Flamme für den elektrischen Strom.

\*) L. and E. Phil. Mag. IX., 176.



Leitungsvermögen gleich stattfindet für Ströme, erregt durch Frictions-Elektricität, durch hydroelektrische oder durch magneto-elektrische Apparate.

Elektromagnetischer  
Multiplicator  
mit Gummilack und mit  
Caoutchouc  
überzogen.

Gurjon \*) hat versucht, den Draht in dem elektromagnetischen Multiplicator, anstatt mit Seide, mit einem Gummilack-Firniss zu überziehen, welches dem Zwecke sehr wohl entsprach; aber dabei nahm er einen besondern Umstand wahr, dass nämlich, wenn in einen solchen frisch mit Gummilack überzogenen Multiplicator eine Magnetonadel gesetzt wurde, ohne dass die Enden mit einander vereinigt waren, die Nadel das Vorhandensein eines sehr starken elektrischen Stroms zu erkennen gab, der sogleich verschwand, wenn die Enddrähte vereinigt wurden. Dieser Zustand dauerte 6 bis 8 Tage, worauf er ganz aufhörte, ohne wiederzukehren. Peltier versuchte, dieses aus der Oxydation auf der Oberfläche des Metalldrahts zu erklären, die so lange stattfinden sollte, so lange noch Alkohol in dem Firniss zurück wäre, und die durch Vereinigung der Drähte dadurch aufhöre, dass die durch die Oxydation getheilten EE Gelegenheit erhielten, ihr Gleichgewicht augenblicklich wiederherzustellen. Die Erklärung ist nicht befriedigend, und die Oxydation des Drahts unter dem Firniss nach den ersten Augenblicken seines Aufstreichens nicht wahrscheinlich. Die richtige aber noch unbekannte Erklärung wird sicher ganz anders ausfallen. Mullins \*\*) empfiehlt für einen gleichen Zweck,

\*) Journ. de Chim. Med. 2 S. II., 557.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. IX., 120.

nämlich als nicht leitende Bekleidung des Multiplicator-Drahts, einen Ueberzug durch Caoutchouclösung, wodurch die Windungen des Drahts vollkommen isolirt werden, und der Draht seine Biegsamkeit behalte, ohne dass der Firnis abspringe oder sich ablöse.

Es ist lange bekannt gewesen, dass Metalle durch Reiben im isolirten Zustande elektrisch werden. Dieses Verhalten ist von De la Rive \*) untersucht worden, welcher unsere Kenntniss darüber durch eine Menge bestätigender Versuche in dieser Beziehung bereichert hat; dabei trifft aber auch eine solche Menge von sonderbaren Abweichungen ein, dass für die Art von EE, welche das Metall dabei annimmt, keine allgemeinen Gesetze hergeleitet werden können. In Betreff des vorhin erwähnten Versuchs von Volta mit Contacts EE, wirft De la Rive die Frage auf, „Rührt auch dies von Frictions-Elektricität her? Ich kann es,“ fügt er hinzu, „nicht behaupten, obgleich es wohl möglich wäre; durch Reiben zweier Metalle an einander kann man einen deutlichen elektrischen Strom hervorbringen, aber Elektricität im Tensions-Zustande habe ich dabei niemals entdecken können.“

Reibungs-Elektricität.

Magnus \*\*) hat verschiedene sehr interessante Versuche über den elektrischen Zustand angestellt, wo viel Eisen von einem Multiplicator umgeben, durch den man einen elektrischen Strom leitet, magnetisch polarisch wird. Aus Faraday's Versuchen über diesen Gegenstand ist es

Magneto-, elektrische und elektromagnetische Erscheinungen.

\*) Poggend. Ann. XXXVII., 506.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII., 417.

bekannt, dass in allen Gegenständen, die in die Nachbarschaft eines elektrischen Stroms kommen, das in ihnen enthaltene Elektricum auf eine solche Weise afficirt wird, dass es in Vertheilungszustand geräth, dessen Richtung der Richtung der Elektricitäten im Strom entgegengesetzt ist, was Faraday *durch Induction elektrisch* nennt. Wenn die Beschaffenheit des unter dem Einfluss von Induction sich befindenden Gegenstandes eine solche ist, dass kein eigentlicher Strom darin gebildet werden kann, so entsteht doch ein solcher, wenn der Inductions-Zustand, durch Aufhören seiner Ursache, verschwindet, und das Elektricum augenblicklich das Gleichgewicht wieder annimmt. Aus dieser Ursache wird in einer Person ein schwacher elektrischer Strom erregt, die sich in diesen Zustand von Induction versetzt hat, wenn er augenblicklich abgebrochen wird. Ueber die dabei vorgehenden Umstände hat Magnus sehr lehrreiche Beobachtungen mitgetheilt.

Man stelle sich vor, dass die Leitungsdrähte von einem grösseren hydro-elektrischen Paar zu zwei mit Quecksilber gefüllten Schalen gehen, und dass ein so genannter Elektromagnet, von weichem Eisen, in Hufeisenform gebogen und auf die gewöhnliche Weise mit mehreren hundert Windungen von einem mit Seide umspunnenen Kupferdraht umwunden ist, durch Eintauchen seiner Enddrähte in die Schalen in leitende Verbindung mit dem hydro-elektrischen Paare gesetzt ist, so verwandelt sich das weiche Eisen in einen starken Magneten durch sogenannte Induction, was hier nichts anders sagen will, als dass es die, gegen den elektrischen Strom in dem Spiral rechtwink-

lige magnetische Polarität annimmt, welche eine von den Eigenschaften des elektrischen Stroms und davon unzertrennlich ist; und diese Polarität dauert so lange, als der Strom fortfährt, und hört auf, wenn dieser endigt. Magnus's Versuche gehen darauf hinaus, darzulegen, dass dieses Aufhören nicht augenblicklich ist, wie es geschehen müsste, wenn kein Eisen durch die Spirale ginge, sondern dass zum Zurückgehen in das Eisen eine bestimmbare Zeit nöthig sei, während welcher der Rückgang der magnetischen Polarität zu 0M einen elektrischen Strom in der Spirale erzeuge, welcher in entgegengesetzter Richtung gegen den gehe, von dem das Eisen polarisch wurde. Dieses hat er nun auf folgende Weise bemerkbar gemacht. Wir setzen die Vorstellung von dem in Wirksamkeit befindlichen Elektromagneten fort. Eine Person fasst mit wohl befeuchteten Händen einen metallischen Leiter mit jeder Hand und berührt das Quecksilber; sie empfindet dabei nichts, weil die Ableitung des elektrischen Stroms von dem Paare, die sie verursachen kann, viel zu gering ist, um bemerklich zu sein. Wenn aber nun der eine Leitungsdraht von dem Paare aus dem Quecksilber aufgenommen wird, so ist der magnetisirende Strom geschlossen, und nun empfindet die Person ein Zucken in den Handgelenken von dem in entgegengesetzter Richtung gehenden Strom, der durch das Aufhören der magnetischen Polarität entsteht, wobei  $+M$  und  $-M$  in dem Eisen sich umkehren und in entgegengesetzter Richtung gehen, um 0M oder magnetische Indifferenz zu bilden. Nun setzen wir wieder den weggenommenen Draht ein und das Eisen wird

wieder polarisch. Jetzt wird ein Anker an dem Elektromagnet gelegt. Dieser Anker hat gewöhnlich die Eigenschaft, nach der Unterbrechung des inducirenden Stroms haften zu bleiben, wenn er nicht zu schwer oder zu sehr belastet ist. Dieser Umstand kommt davon, dass der Anker einen grösseren oder kleineren Theil von der durch den Strom in dem Eisen hervorgebrachten Polarität zurückhält. Wir stellen uns nun vor, dass dieselbe Person, wie vorher, durch Eintauchen der gefassten Leiter in die Schalen, sich in leitende Gemeinschaft mit dem Elektromagnet stellt, und dass der eine Leitungsdraht des Paares aus dem Quecksilber herausgenommen wird. Auch nun empfindet sie einen elektrischen Schlag, aber schwächer, als das erste Mal, von der Polarität, welche, ungeachtet der Anhaftung des Ankers, zu 0M zurückgeht und hierauf, wenn der Anker schnell weggenommen wird, empfindet sie noch einen Stoss, welcher von der Reduction der durch die Einwirkung des Ankers zurückgehaltenen Polarität zu 0M entsteht. Dasselbe Phänomen hat Magnus dargelegt auch durch Einwirkung auf die Magnetnadel in einem Multiplicator, durch welchen der Strom von der einen Quecksilberschale zu dem einen Spiralende des Elektromagnets geleitet wird. Wird das andere Spiralende schnell von seiner Schale zu der ersteren geführt, so ist der Strom aus dem Paar unterbrochen und der Rückgangsstrom erregt. Die Magnetnadel wirft sich sogleich herum und zeigt durch ihre verschieden grossen Oscillationen um den magnetischen Meridian, dass ein entgegengesetzt schnell abnehmender, und nach einigen Sekunden aufhö-

render Strom stattfindet, der durch den Gebrauch des Ankers auf gleiche Weise in zwei auf einander folgende Ströme in gleicher Richtung getheilt werden kann. Je feiner der Draht und je grösser die Anzahl der Windungen ist, desto länger dauert dieser Strom. Mit dicken Drähten und weniger Windungen kann, obgleich die Polarität scheinbar gleich gewesen ist, kein Zeitmoment bestimmt werden. Er hat jedoch Versuche angeführt, die zeigen, dass auch die Polarität des Eisens einer Zeit bedarf, um zurückzugehen, so dass es nicht blos auf der Beschaffenheit des Spiraldrahts beruht. Magnus fand ferner, dass der Anker die Polarität des Eisens bedeutend vermehrt, dass aber diese Vermehrung nicht im Augenblick geschieht, sondern dass sie erst nach einigen Sekunden recht bemerkbar wird. Die Beobachtung, welche man gemacht hat, dass die, durch die Leitung des elektrischen Stroms in entgegengesetzter Richtung bewirkte augenblickliche Umkehrung der Pole die Tragkraft des Ankers nicht ändere, fand Magnus nicht bestätigt. Der Anker bleibt wohl sitzen, wenn er nicht zu schwer ist, bis die umgekehrte Polarität eingetreten ist, aber er fällt, mit einem sehr geringen Theil der Last, die er trägt, während des fortdauernden Stroms ab. Der Einfluss von andern Magneten und von Eisen auf Elektromagnete vermehrt auf dieselbe Weise, wie der Anker, die Polarität. Wird während des Stroms der Anker an den Elektromagnet gelegt, so zeigt eine mit dem Multiplikator in Verbindung befindliche Nadel eine augenblicklich eintretende Verminderung der Inten-

sität des Stroms, der nach einigen Augenblicken seine frühere Stärke wieder erhält.

Magneto-  
elektrische  
Apparate.

Saxton\*) hat einen magneto-elektrischen Apparat beschrieben, woran Clarke und Ritchie\*\*) später einige Veränderungen gemacht haben. Er gleicht dem von Pixii, aber hier rotirt der Elektromagnet, und der Magnet steht unbeweglich. Man bringt damit Zersetzungen, Schläge, Funken, Glühungen, Schmelzen des Platindrahts u. s. w. hervor, ganz so, wie mit den hydro-elektrischen Apparaten, bloss durch elektrische Ströme, die während der Rotation des mit Spiralen umwundenen Eisens durch den beständig umwechselnden Hin- und Herlauf der magnetischen Polarität erregt werden. Personen, die diesen Apparat in Wirksamkeit gesehen haben, beschreiben mir seine Wirkungen als Erstaunen erregend.

Elektrische  
Funken von  
Raja Torpe-  
do.

Versuche über die Elektrizität des elektrischen Rochen, Raja Torpedo\*\*\*), sind angestellt worden von Linari, Matteuci und Colladon. Linari versuchte Funken bei den Schlägen zu erhalten, und erhielt sie wirklich, wenn er sich eines Elektromagneten bediente, durch dessen Spiral der Fisch sich entladete, während durch abwechselndes Eintauchen des Drahts in Quecksilber die Kette abwechselnd geöffnet und geschlossen wurde. Matteuci erhielt dasselbe Resultat, fand aber, dass diese Funken bei dem Ausziehen des Drahts von dem Rückschlag von der Destruc-

\*) Poggend. Ann. XXXIX., 401.

\*\*) Poggend. Ann. XXXIX., 404, 406.

\*\*\*) Poggend. Ann. XXXV., 291. XXXIX., 411.

tion der magnetischen Polarität kamen. Direct konnte von dem Fisch kein Funken erhalten werden. Chemische Zersetzungen in Flüssigkeiten glückten. Colladon erhielt von demselben Fisch 78 Schläge innerhalb 2 Minuten, 24 auf die erste halbe Minute, 22 auf die andere halbe, 19 auf die dritte, und 13 auf die vierte halbe Minute. Eine Wirkung auf das Goldblatt-Elektrometer konnte er eben so wenig, wie vor ihm Gay-Lussac und v. Humboldt, hervorbringen. Reizung des Gehirns des Fisches brachte äusserst heftige Schläge hervor. Er bemerkte, dass die Schläge zwischen unsymmetrischen Theilen des Bauchs und des Rückens gehen, niemals zwischen zwei symmetrischen Theilen. Matteucci gibt folgende Resultate seiner Versuche an: 1) Man erhält Schläge vom Zitterrochen, wenn man auch die Haut des elektrischen Organs fortgenommen, ja selbst wenn man Schichten von dem elektrischen Organ abgeschnitten hat. 2) Wenn der Zitterrochen sich nicht mehr ausladet, kann keine Spur von EE an dem Fisch mehr entdeckt werden. 3) Die Intensität des Schlages nimmt in dem Maasse ab, als man die Zahl der Nervenfasern, welche zum elektrischen Organ führen, vermindert. 4) Der Schlag geht immer in der Richtung, dass die positive Elektrizität von dem Rücken zum Bauch geht. 5) Gibt man dem Fisch ein Morphinsalz ein, so gibt er ungewöhnlich starke Schläge, wobei er convulsivische Bewegungen bekommt. 6) Reizung des Gehirns gibt ausserordentlich starke Schläge, aber ihre Richtung folgt nicht mehr einer gewissen Regel. v. Humboldt \*) hält dafür, dass diese

---

\*) Poggend. Ann. XXXVII., 241.



Versuche mit weit grösserer Genauigkeit wiederholt werden müssen. Er hat zu veranlassen gesucht, dass eine Anzahl lebender Exemplare von *Gymnotus electricus* durch englische Seefahrer vom südlichen Amerika mitgebracht werden mögten. Er erwähnt dabei John Davy's Versuche, welcher zu finden glaubte, dass der Raja durch Salzwasser, auch in Entfernung seine Schläge mittheilen könne, und führt Norderling's Angabe an, welcher einen 27 Zoll langen *Gymnotus* nach Stockholm mitbrachte, den er 4 Monate am Leben erhielt, und der, wenn er sehr hungrig war, andere lebende Fische durch Schläge aus der Ferne tödtete, und sich selten in seinem Urtheile täuschte, um den elektrischen Schlag nach der Grösse und Entfernung der Beute abzumessen. Eine Erforschung dieser interessanten Verhältnisse ist von grosser wissenschaftlicher Wichtigkeit. Wenn die ankommenden Fische in die Hände hinreichend geschickter Forscher gelangen, so können schöne Resultate gewonnen werden. Die Erfahrung unseres Landmannes in allen Ehren, scheint es doch nicht wahrscheinlich, dass der Fisch den Gang des elektrischen Stroms ausserhalb den Grenzen seines eignen Körpers bestimmt; hier mag er wohl die beiden entgegengesetzten Punkte, von welchen der Schlag ausgeht, bestimmen können, das Uebrige aber muss auf der kürzesten und besten Leitung beruhen.

Erdmagnetismus.

Fuss \*) hat die Aufzeichnungen der magnetischen Declinationen im nördlichen Asien für die Jahre 1735, 1785 und 1835 verglichen. Das all-

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 481.

gemeine Resultat davon ist, dass die Zunahme der östlichen Abweichung ganz analog bis 1835 gegangen ist, mit dem Unterschiede, dass sie in den nördlicheren Zonen nahe bis zur Hälfte gegen früher abgenommen hat.

Kupffer \*) hat über die Variationen der magnetischen Intensität zu Petersburg Untersuchungen angestellt. Es scheint daraus zu folgen, dass, so oft unregelmässige Bewegungen in der Magnetnadel eintreten, die Intensität zunimmt, wenn die Declination zunimmt; bei der täglichen regelmässigen Variation findet aber das Umgekehrte statt, die Intensität ist am grössten, wenn die Declination am geringsten ist. Diese täglichen regelmässigen Variationen in der Stellung der Magnetnadel können also nicht aus einer periodischen Veränderung der Lage des Erdmagnetismus erklärt werden, denn dann müsste es sich umgekehrt verhalten.

Erman \*\*) d. J. und Herter haben die Abnahme in der westlichen Declination der Magnetnadel zu Königsberg, vom 30. April 1828 bis zum 11. August 1834, zu 44' bestimmt.

Simonoff \*\*\*) hat die Hypothese aufgestellt, dass die Licht-Atmosphäre der Sonne von der selben Art sei, wie das Nordlicht der Erde, woraus dann folgen würde, dass auch die Sonne magnetisch wäre und magnetische Pole habe. (Das letztere ist nicht unwahrscheinlich, wenn auch das erstere für jetzt wenig Wahrscheinlichkeit hat).

---

\*) Poggend. Ann. XXXIX., 225, 417.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII., 522.

\*\*\*) Poggend. Ann. XXXVII., 526.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

Das Sonnenlicht muss also, sagt er, wie das Nordlicht auf die Magnethadel wirken, und diese Einwirkung muss drei Perioden haben. Die erste derselben muss dem täglichen Gang der Sonne in Bezug auf den Horizont des Beobachtungsortes folgen und 24 Stunden dauern; die zweite muss von der Lage der Sonne in Bezug auf den Aequator abhängen und ein Jahr dauern, und die dritte muss hervorgehen aus der Neigung der Magnetaxe der Sonne gegen die Rotationsaxe derselben und gleich sein der scheinbaren Umdrehungsdauer der Sonne, d. h. 27 Tage. Die beiden ersten Perioden sind durch Beobachtungen erwiesen, er hat nun auch die dritte durch Beobachtungen zu rechtfertigen gesucht. Die von ihm angeführte Beobachtungs-Anzahl, vom 3. Oct. bis zum 2. Nov. 1835, wobei das Minimum der Abweichung auf den 5. und 18. Oct. und 1. Nov., und das Maximum auf den 11. und 24. Oct. fiel, ist noch zu klein, um den Werth dieser Idee beurtheilen zu können, die, wenn sie begründet wäre, für die Kenntniss des relativen Einflusses der Weltkörper auf einander von grossem Gewicht sein würde. Inzwischen scheint der hier angeführte Cyclus nichts zu beweisen, weil der Einfluss, welchen der magnetische rotirende Sonnenpol auf den der Erde ausübt, am grössten sein müsste, wenn der Pol auf der östlichen oder westlichen Seite vom Rotationspole ist, und, wenn er nach Westen die grösste Abweichung bewirkte, nach Osten die kleinste bewirken müsste, und also zwischen dem Minimum und Maximum nicht  $6\frac{1}{2}$ , sondern  $13\frac{1}{2}$  Tage vergehen müssten.

Rudge \*) hat aus der in der Mitte des 17. Jahrhunderts in der Südsee gemachten Entdeckungsreise des holländischen Seefahrers Abel Tasman, eine am 22. Nov. 1642 gemachte Beobachtung hervorgehoben, zu welcher Zeit dieser unter dem  $43^{\circ}$  Breite und  $160^{\circ}$  Länge von Paris fand, dass die horizontale Magnetnadel keine Art von dirigirender Kraft besass; nachdem sie an den Tagen vorher eine abnehmende westliche Abweichung gehabt hatte, bekam sie, nachdem dieser Punct passirt war, eine östliche zunehmende. Tasman leitete das Phänomen von Eisenerzlagern ab. Rudge macht darauf aufmerksam, dass hierin vielleicht ein Wink über die Lage des südlichen Magnetpols oder wenigstens die Lage eines der südlichen Pole, (nach Hansteens Ansicht) liege, welche Lage von Euler für das Jahr 1757 zu  $58^{\circ}$  südlicher Breite und  $158^{\circ}$  Länge, westlich vom Pik von Teneriffa, berechnet wurde.

Vermuthung  
über die  
Lage des  
magnetischen  
Südpols.

Die Dampfschiffs-Compagnie zu Dublin hat ein Dampfboot von geschmiedetem Eisen bauen lassen, auf welchem die englische Admiralität Versuche über die Anwendbarkeit des Compasses hat anstellen lassen. \*\*) Die Resultate davon sind

- 1) der Compass kann auf einem Fahrzeuge von Eisen nicht auf demselben Platz stehen, welchen er auf einem gewöhnlichen Fahrzeuge einnimmt.
- 2) Kann er nicht unter dem Verdeck stehen, auch nicht auf dem Verdeck, oder im Niveau mit einer Stange von Eisen, oder sonst etwas von Eisen, nicht an einem der Enden des Schiffes. Der

Verhalten  
des Compasses  
auf Fahrzeugen  
von  
Eisen.

\*) L. and E. Phil. Mag. IX., 104.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. VIII., 547.

beste Platz war 13 bis 20 Fuss über dem Halbverdeck in einer Entfernung vom hinteren Theile des Schiffs, die  $\frac{1}{4}$  von der Länge des Schiffs betrug. Da wies der Compass so, dass er von dem richtigen Verhalten nicht mehr abwich, als auf Kriegsschiffen im Allgemeinen der Fall zu sein pflegt.

*Allgemeine  
physische  
Verhältnisse.  
Haarröhr-  
chenkraft.*

Challis \*) hat über die Erscheinungen der Capillar-Attraction eine Berechnung angestellt, mit besonderer Rücksicht auf Link's Versuche (Jahresb. 1835. S. 76.), aus welchen er das Resultat ableitet, dass das Aufsteigen in feinen Zwischenräumen und Haarröhrchen nicht allein auf der Molecular-Attraction der Flüssigkeit beruhe, sondern von allen Umständen afficirt werde, welche die Form ihrer Oberfläche nahe an dem festen Körper ändern können, und besonders von dem Grade und der Weise, in welcher der feste Körper von der Flüssigkeit benetzt wird, -und diese Umstände erklären die verschiedenen Resultate, welche von verschiedenen Naturforschern erhalten worden sind. Mit Anwendung derselben Schlussfolgen, worauf sich diese Berechnung gründet, hat er die Erscheinung zu erklären versucht, dass, wenn ein Tropfen Olivenöl auf reines Wasser getropft wird, er sich auf der Oberfläche ausbreitet, dass aber, wenn noch einer darauf gebracht wird, sich dieser nicht darauf ausbreitet, und der erstere sich allmählig wieder zu einem Tropfen zusammenzieht.

Eine weit wichtigere Arbeit über denselben Gegenstand ist von Frankenheim \*\*) ausgeführt

\*) L. and E. Phil. Mag. VIII., 93, 288.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII., 409.

worden. Seine Versuche hat er in einer, im Anfange von 1835 besonders heraus gegebenen Arbeit mitgetheilt: *Die Lehre von der Cohäsion, umfassend die Elasticität der Gase, die Elasticität und Cohärenz der Flüssigkeiten und festen Körper, und die Krystallkunde*, woraus von ihm ein Auszug in Poggendorff's Annalen gegeben worden ist. Die Kraft, womit eine Flüssigkeit die Theilchen derselben, an einem festen Körper haftenden Flüssigkeit anzieht, überhaupt diese Art von Anziehung zwischen homogenen Stoffen, nennt er *Synaphie*. Die Schwierigkeit, diese richtig zu bestimmen, und die Umstände, welche ihr hinderlich sind, so wie auch die Mittel, diese zu vermeiden, oder die Unmöglichkeit, sie zu vermeiden, hat er nachgewiesen, und äussert selbst, dass viele von seinen Resultaten nur Approximationen werden konnten. Er hat eine grosse Reihe von Versuchen angestellt mit Wasser, Säuren unorganischen und organischen Ursprungs, Salzen, Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen, u. s. w., aufgestellt in Tabellenform, aber zur Mittheilung hier zu weitläufig. Von allen diesen hat das Wasser die grösste Synaphie, 15,30, und Zinnchlorid die niedrigste, 2,5. Zwischen Wasser und der diesem am nächsten stehenden Flüssigkeit ist ein grosser Abstand. Lösungen in Wasser haben eine um so grössere Synaphie, je mehr Wasser sie enthalten. Alkohol von 0,810 specif. Gewicht hat nur 5,83, Mandelöl 6,9, Terpenthinöl 6,71. Im Allgemeinen ist die Uebereinstimmung, dass ein grösseres Atomgewicht, oder grösseres specif. Gewicht in Gasform von einer damit im Verhältniss stehenden niedrigeren Synaphie begleitet ist. So will es auch

scheinen, als wenn ein geringes Lichtbrechungsvermögen von einer hohen Synaphie begleitet werde, und umgekehrt. Ueber die Ursache der Eigenschaft der Körper benetzt zu werden, oder dessen, was hier Synaphie genannt worden ist, sind auch von Degen \*) Versuche angestellt worden. Er fand, dass die Netzbarkeit durch Liegen an der Luft zerstört, und durch Glühen solcher Körper, die davon nicht verändert werden, wiederhergestellt wird. Durch einige Tage langes Liegen an der Luft verlieren sie sie wieder. Durch Reiben mit andern, auch völlig reinen Körpern wird sie zerstört. Ein eben geglühetes Glasrohr, womit man ein eben geglühetes Silberblech polirt, zerstört die Synaphie des Silberblechs. Degen schreibt diesen Umstand einer Schicht auf die Fläche des Metalls verdichteter Luft zu; gegen diese Supposition fand er aber, dass die Synaphie im luftleeren Raume nicht wiederkehrt. Degen's Versuche verdienen Aufmerksamkeit, wenn auch die Ursache des von ihm beobachteten Mangels der Netzbarkeit, durch Liegen an der Luft, dadurch nicht als ausgemittelt betrachtet werden kann.

Flüssigbleiben der Körper unter ihrem Schmelzpunkt.

Ueber die Eigenschaft der Körper, sich unter dem Schmelzpunkte flüssig zu erhalten, und über die der Lösungen, das, was darin bei höherer Temperatur gelöst worden, nicht abzusetzen, hat Frankenheim \*\*) ebenfalls verschiedene Beobachtungen mitgetheilt, die jedoch keine neuen Facta enthalten, weshalb ich sie übergehe. Als Resultat seiner Versuche hält er sich überzeugt, dass

\*) Poggend. Ann. XXXVIII., 449.

\*\*) Poggend. Ann. XLXIX., 276.

das, was wir Wasser-Dunst nennen, nicht, wie man allgemein vorgibt, aus Bläschen bestehe, sondern dass es microscopische Tröpfchen seien.

Frankenheim \*) hat ferner einige recht interessante Beobachtungen über Krystallbildung beschrieben. Diese Untersuchungen waren microscopische, und wurden mit Tropfen von Auflösungen angestellt, sind aber doch von der Natur, weit positivere Resultate zu geben, als man von mehr im Grossen angestellten Beobachtungen erhalten kann. Er bediente sich dabei eines zusammengesetzten Microscops, dessen Oculartheil sowohl als ganzes Rohr mit einer Micrometer-Schraube um seine Axe gedreht werden kann, und welches mit einem getheilten Kreise versehen ist; der Oculartheil hat einen festsitzenden Nonius. In dem Rohr befindet sich ein Haarkreuz. Man misst die Winkel der Salze damit so, dass der Winkel gerade unter das Kreuz und dessen einer Schenkel längs einem der Haare eingepasst wird. Dreht man das Microscop, bis der andere Schenkel unter dem nächsten Haar liegt, so kann man die Grösse des Winkels auf der Theilung ablesen. Die Beobachtungen geschahen auf die Weise, dass ein Tropfen der Salzlösung auf den Objectivträger gegeben und die Krystallisation im Werden betrachtet wurde. Dabei geschieht es gewöhnlich, dass der grösste Theil des Wassers abdunstet, und hierauf der Rückstand auf einmal in einer angesammelten Masse regelmässiger Krystalle anschiesst. Er bestätigte dabei Ehrenberg's Beobachtung (Jahresb. 1837 S. 134.) dass Koch-

Krystallbildung.

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 516, 637.



salz noch bei  $+15^{\circ}$  zuerst als Hydrat anschiesst, und dass die Würfel dann aus den Rhomboëdern gebildet werden. Wenn ein Salz auf Glas anschiesst, so ist die Fläche der Krystalle mit welcher sie sich gegen das Glas legen, bei allen Krystallen constant, welche Lage oder Neigung das Glas auch haben mag; die Axen der Krystalle aber werden unter sich nicht parallel, sondern wenden sich nach allen Richtungen; die Beschaffenheit der Oberfläche wirkt nicht darauf, sie kann Glas, Porcellan, Firniss-Ueberzug, u. s. w., sein; krystallisirt aber eine Gypslösung auf einer eben gespaltenen Lamelle von Gyps, so werden alle Krystallisationsaxen parallel mit der Axe in der Gyps-Lamelle, und die neuen Krystalle wachsen fest an, und bilden eine Fortsetzung des Gypses in der Lamelle. Ist dagegen die Gypsfläche mit der Hand berührt, oder auf irgend eine Weise beschmutzt worden, so wirkt sie wie das Glas, und bestimmt nicht mehr die Lage der neuen Krystalle. Lässt man ein Salz auf einem andern, damit isomorphen krystallisiren, welches aber von ganz anderer Art ist, z. B. salpetersaures Natron auf Kalkspath, so findet wohl in vielen Fällen eine parallele Stellung statt, aber nicht in allen, und bisweilen in keinem. Unter den Substanzen, deren Krystallisation Frankenheim beobachtete, befand sich auch Kieselerde. Die aus Fluorsilicium mit Wasser gefällte ist bis zu einem gewissen Grade in Wasser, und noch mehr in Salzsäure löslich. Betrachtet man ihre Lösung während der Verdunstung, so sieht man ein Hydrat von Kieselerde in Würfeln anschiessen; werden diese Krystalle trocken, so werden sie unlöslich.

Frankenheim glaubt, dass sie ihr Wasser behalten, welches vielleicht ein Atom ausmacht. Diese Versuche sollen fortgesetzt werden.

Im Jahresbericht 1835 S. 184. führte ich einige Ideen von Fuchs an über krystallisirte und formlose Kieselerde (Quarz und Opal), bei denen sich verschiedene chemische Eigenschaften zeigen, und die ich daselbst als den beiden isomerischen Modificationen, unter denen die Kieselerde gleich Verbindungen von Zinn, Tantal, Titan, Tellur, u. s. w., bekannt ist, angehörend darstellte. Fuchs hat auf Veranlassung dieser Bemerkung den Gegenstand von Neuem aufgenommen. Dies wäre, sagt er, seine Meinung nicht gewesen. Ueber Amorphismus sei bei allen Verhandlungen über die Isomerie niemals die Rede gewesen, und daran hätte er bei seiner Entwicklung der Ansicht über Amorphismus nie gedacht. Es bekümmere ihn wenig, ob von isomerischen Modificationen beide krystallisirt oder die eine krystallisirt und die andere amorph vorkomme. Der Amorphismus, fügt er hinzu, kann nicht unter den Isomerismus gebracht werden; eher will es scheinen, als werde sich dieser zum Theil in Amorphismus und Krystallismus auflösen.

Amorphismus und Krystallismus.

Um seine Meinung zu verdeutlichen, führt Fuchs an, könne sie in folgenden zwei Sätzen ausgedrückt werden:

„1) Bei festen Körpern müssen zwei Zustände unterschieden werden, der krystallinische und der amorphe; diese Unterscheidung gründet sich auf eigenthümliche physische Eigenschaften, durch welche ein jeder dieser Zustände characterisirt wird.

2) Derselbe Körper kann in diesen beiden Zuständen auftreten und bildet dann zwei verschiedene Körper, ja muss sie bilden, aus dem Grunde, weil gewisse Eigenschaften unzertrennlich an die Krystallisation gebunden sind, und nicht vorhanden sind oder modificirt werden, wenn die Krystallisation aufhört. Die Kieselerde bildet z. B. zwei Körper, Quarz und Opal, von welchen der letztere sich von dem ersteren oder formlosen dadurch unterscheidet, dass er amorph ist.“

Unter den Beweisen für diesen wesentlichen Einfluss des krystallisirten und formlosen Zustandes führt er z. B. an, dass gefälltes und nicht geglühetes Eisenoxyd offenbar amorph sei, nach dem Glühen aber, gleichwie das krystallisirte natürliche Eisenoxyd, zum Glasschleifen anwendbar sei; daher auch angenommen werden müsse, dass das geglühete Eisenoxyd in den krystallinischen Zustand übergegangen sei. Krystallisirter Granat wird gar nicht von Säuren angegriffen, oder hinterlässt, wenn er angegriffen wird, pulverförmige Kieselerde; geschmolzener Granat aber, welcher amorph und in Glas verwandelt worden, wird von Säuren zersetzt und die Kieselerde gelatinirt. Das Angeführte mag genügen, um über Fuchs's Ansicht einen richtigen Begriff zu geben.

Der Unterschied zwischen dieser Ansicht und dem, was ich über die Ungleichheit der beiden Zustände der Kieselerde geäußert habe, liegt nicht in der Sache, sondern in der Art, von einem wissenschaftlichen Gesichtspuncte aus die Ursache der verschiedenen Zustände zu betrachten. Fuchs betrachtet die Form als Ursache, ich aber habe es für wahrscheinlicher gehalten, dass die Ver-

schiedenheit der Form eben so wohl eine Folge von einer der Materie inwohnenden Ursache sei, wie die Ungleichheiten in ihren übrigen chemischen Verhältnissen. Worin diese Ursache liegt, ist mir und wahrscheinlich Allen noch unbekannt; dass sie aber nicht in dem Zufälligen der krystallinischen Structur oder in dem Mangel derselben liege, kann, wie ich glaube, genügend bewiesen werden. Nehmen wir das Beispiel von der Kieselerde, so finden wir bei deren Radical, dem Kiesel, (Silicium) gerade dieselben zwei Zustände, ohne alle Zeichen von Krystallisation. Der Kiesel, so wie er bei der Reduction durch Kalium aus Fluorsilicium oder Kieselfluorkalium erhalten wird, entzündet sich leicht, brennt in der Luft und im Sauerstoffgas mit Intensität, und löst sich in Fluorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf. Wird er aber bis zum Glühen erhitzt, mit der Vorsicht, dass er nicht verbrennen kann, so lässt er sich hierauf in Sauerstoffgas glühen, in der Spitze der Löthrohrflamme behandeln, mit Salpeter beim anfangenden Glühen (nicht bei der Temperatur, bei welcher das Salz sich selbst zu zersetzen anfängt) schmelzen, und mit Fluorwasserstoffsäure kochen, ohne auf eine dieser Weisen angegriffen zu werden. Nach dem Glühen beschmutzt er, wie vorher, die Finger, zum Beweis, dass er nicht mehr krystallinisch geworden ist, wie vorher. Wie Fuchs zu erklären, dass das Eisenoxyd nach dem Glühen sich im krystallinischen Zustande befinde, darum weil es hart geworden ist, ohne nachzuweisen, dass es krystallinische Textur hat, heisst Voraussetzungen statt Beweise anwenden. Da al-

so diese zwei chemisch verschiedenen Zustände der Kieselerde schon bei ihrem Radical hervorgebracht werden können, so müssen sie nicht in dem ungleichen Zustande, dem krystallisirten oder amorphen, seines Oxyds begründet sein, sondern es gründet sich diese Verschiedenheit in der Form, gleichwie die übrigen Verschiedenheiten, auf eine primitive Verschiedenheit in dem Zustande des Radicals. In der Abhandlung, worin ich die Grundzüge des Begriffs von Isomerie entwarf, habe ich auf diese Umstände aufmerksam gemacht. \*)

Fuchs hat zum Beweise seines Satzes das Beispiel des geschmolzenen Granats angeführt, welcher mit Salzsäure gelatinirt, während der nicht geschmolzene es nicht thut. Dieser Versuch beweist unbestreitbar, dass sich die Kieselsäure in dem ungeschmolzenen in einem anderen Zustande befindet, als in dem geschmolzenen. Aber er beweist nicht, dass dieses auf dem formlosen Zustand des geschmolzenen Granats beruhe; es müssten denn alle Silicate, woraus die Kieselsäure gelatinirt erhalten wird, amorphe seien. Die ganze Klasse der Zeolithe gelatinirt mit Säuren. Diese würden also *amorphische Kieselsäure krystallisirt* enthalten. Der Labrador gelatinirt, der Peridot auch, beide sind krystallisirt und wasserfrei. Der Feldspath und Amphigen werden nicht angegriffen. Es ist offenbar, dass diese verschiedenen Zustände mit bestimmter Krystallform verbunden sind, und dass die Ursache des Unterschiedes nicht in der Formlosigkeit gesucht werden kann.

---

\*) Kongl. Vet. Acad. Handlingar 1830. p. 73.

Fuchs sagt, dass diese zwei ungleichen Zustände bis jetzt unerklärt geblieben seien. Dieses ist vollkommen richtig, und bleibt es auch noch nach der Frage über Krystallismus und Amorphismus. • Er fügt hinzu, „es ist dabei wohl die Rede von einer *Umlegung der Atome* gewesen, aber dies kann wohl nicht im Ernst für eine Erklärung ausgegeben werden. Man kann sich dabei nur eine solche Veränderung in der Lage denken, wie wir sie in gröberer Form bei Zwillings-Krystallen beobachten; aber eine solche Veränderung veranlasst keine qualitative Verschiedenheit bei den Körpern, weil die Umlegung ein mechanischer und nicht ein chemischer Process ist.“

Die Idee über die *Umlegung der Atome* wurde von mir in der eben erwähnten Abhandlung geäußert. Ich bedauere, von einem so ausgezeichneten Naturforscher, wie Fuchs, missverstanden zu sein. Aber ich habe diese Idee wirklich im vollen Ernste geäußert, als einen Weg, eine Ursache der Isomerie bei mehrfach zusammengesetzten Körpern einzusehen. Dabei habe ich gerade das durchaus nicht gedacht, was Fuchs für das einzige hält, was sich dabei denken lässt. Die Frage war, sich eine Vorstellung darüber zu machen, wie es zugehen könne, dass Körper, die aus 4 Atomen Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff zusammengesetzt sind (Weinsäure und Traubensäure), ungleiche chemische Eigenschaften haben können. Meine Vorstellung war, dass die Ordnung, in welcher die einfachen Atome, z. B. des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in dem Radicale zusammengelegt sind, dazu beitragen könnte, den Verbindungen verschiedene

Eigenschaften zu ertheilen. Es ist mir nicht eingefallen, an hemitropische Krystalle zu denken, als die Rede davon war, sich über die Ursache einen Begriff zu machen, warum in dem cyansäuren Ammoniak das Ammoniak gegen andere Basen vertauscht werden könne, und dagegen in dem gleich zusammengesetzten Harnstoff ein solcher Austausch nicht stattfindet. Ich habe es für nicht unwahrscheinlich gehalten, dass dieses vielleicht davon herrühre, dass die Atome des Stickstoffs und Wasserstoffs in dem einen so zusammengelegt wären, dass sie daraus durch eine Basis unter Zurücklassung der Cyansäure ausgetrieben werden könnten, dass sie es aber nicht so in dem andern wären.

Fuchs hat seine Speculationen auch auf die Kohle ausgedehnt. Ihre zwei Zustände, Diamant und Graphit, rühren nach ihm von Krystallismus und Amorphismus her. Den Graphit hat er nie anders als amorph gefunden, und vermuthet dass die, welche ihn krystallisirt beobachtet haben wollen, blättriges Schwefelmolybdän dafür hielten. Ein einziger Krystall von Graphit wäre die positivste Widerlegung von Fuchs's Ideen über die Formlosigkeit als Ursache der ungleichen Eigenschaften zwischen Diamant und Graphit. Meine eigene Erfahrung gibt mir kein solches Argument an die Hand, aber allerdings erwähnt Haüy, welcher Graphit und Schwefelmolybdän wohl unterscheiden konnte, eines Graphits, der sowohl in sechsseitigen Tafeln, als in sechsseitigen Prismen krystallisirt sei, und gibt auch dessen Fundorte \*)

---

\*) Haüy's Lehrbuch der Mineralogie, übers. von Karsten und Weiss. IV., 126 - 128.

an. Von diesen Betrachtungen kommt Fuchs zu Ideen über die Natur von Kalium und Natrium, über deren amorphischen Zustand und daraus folgender nicht metallischer Natur, in Betreff welcher ich auf seine Abhandlung verweisen muss.

L. A. Buchner\*) hat, als Beantwortung einer von der philosophischen Facultät in München aufgestellten Preisfrage, die Frage über isomerische Körper behandelt. Die Arbeit ist von einigen Analysen von phosphorsauren Salzen, Harzen und weinsauren Salzen begleitet. Das theoretische Resultat, wozu er gekommen, ist, dass man Verschiedenes als isomerisch angesehen habe, was es nicht sei, z. B. die Phosphorsäuren, Zinnoxyd, Zirkonerde, u. s. w., bei denen die Verschiedenheit nur in einem ungleichen Wassergehalte liege; darin stimmt er also mit Graham überein, und hat, gleich diesem, vergessen, dass diese ungleiche Capacität für Wasser und in Folge davon auch für Basen, ebenfalls eine Ursache haben müsse, begründet in ungleichen Zuständen bei dem Körper, der sich mit bestimmt ungleichen Wassermengen verbinde. Uebrigens nimmt er Fuchs's Satz, über Ungleichheit nach amorphem Zustand, an und glaubt, dass, wenn ein Körper feste Form annimmt, und die Krystallisationskraft das eine Mal wirke und das andere Mal nicht, Körper von nicht bloss verschiedener äusserer Form, sondern auch von verschiedenen Eigenschaften entstünden, welche Verschiedenheiten alle wieder verschwinden müssten, so bald der

---

\*) Betrachtungen über die isomerischen Körper, so wie über die Ursachen der Isomerie. Nürnberg 1836.



Körper aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand überginge. Er gibt jedoch zu, dass zweifach-traubensaures und zweifach-weinsaures Kali, ungeachtet beide krystallisirt, doch verschiedenen sind, so wie auch dasselbe mit den beiden Formen des Antimonoxyds der Fall sei, und erklärt dabei endlich, er sei der Meinung, dass dies auf einem in das Wesen der Materie eingreifenden *dynamischen Process* beruhe, was, wie mir vorkommt, eben so viel heisst, als es ganz unerklärt zu lassen.

*Aërostatik.*  
Einfluss der  
Barometer-  
höhe auf das  
Niveau des  
Meers.

Hier in Stockholm ist es ein von dem Volke im Allgemeinen beobachteter Umstand, dass, wenn das Wasser in dem Hafen, der ein Busen von der Ostsee ist, niedrig steht, so dass das Wasser des Landsees, des Mälaren, welcher mit der Mittelhöhe der Ostsee fast gleiches Niveau hat, völligen Abfluss hat, die Luft klar und trocken sei, und, wenn sich das Verhältniss ändert, so dass das Ostseewasser in den Mälarsee fliesst, man Sturm oder Regen habe oder im Kurzen bekomme. Dieser Gegenstand wurde von N. G. Schultén in Untersuchung gezogen, der, nachdem er es bestätigt hatte, in der K. V. Acad. Handl. für 1806 S. 77. die Erklärung darüber gab, dass, wenn der Barometerstand, d. h. der Luftdruck, über diesem Theil der Ostsee niedrig, über einen anderen Theil aber höher sei, das Gleichgewicht im Druck durch das Wasser schneller ersetzt werde, als durch die Luft, aus dem Grunde, weil die letztere nicht einem höheren Druck nachgeben könne, sondern hinwegfliessen müsse; während dagegen die Elasticität der Luft bewirke, dass das Gleichgewicht auf diesem Wege sehr

langsam wiederhergestellt werde, da aneinander liegende Lufttheile von ungleichem Druck einen so geringen Unterschied im Druck haben könnten, dass er beinahe unmerklich sei, wiewohl die Summe des Unterschiedes auf mehrere Meilen entfernten Punkten sehr bedeutend werden könnte. Die Wasseroberfläche wird dann niedriger unter dem höheren, und höher unter dem niedrigeren Luftdruck, und es wird also eine Tendenz zum Gleichgewicht hervorgebracht. Diese Ideen von Schultén, wiewohl bei uns gut bekannt, haben doch in anderen Ländern nicht die Aufmerksamkeit erhalten, welche sie verdienen. Neuerlich haben sie von Daussy\*) eine Bestätigung erhalten, welcher, unbekannt mit Schultén's Arbeit, auf der höchsten Höhe der Meeresfläche während der Fluth Beobachtungen zu Lorient gemacht hat, die er, begleitet von Barometer - Aufzeichnungen, publicirt hat, und welche auf das vollständigste dieses Verhältniss darlegen. Ich habe es für überflüssig, die Einzelheiten der Beobachtungen anzuführen.

Ueber die Ausdehnung der Luft durch Wärme sind der Akademie wichtige Untersuchungen von Rudberg mitgetheilt worden. Dieser Gegenstand ist von Mehreren bearbeitet worden, nemlich von Dalton, Gay-Lussac, Dulong und Petit. Dalton fand bei seinen Versuchen, dass die Luft zwischen  $0^{\circ}$  und  $+100^{\circ}$  um 0,376 ihres Volums bei  $0^{\circ}$  ausgedehnt werde, Gay-Lussac fand 0,375. Dulong's und Petit's Versuche bestätigten Gay-Lussac's Resultat. Rud-

Ausdehnung  
der Luft  
durch  
Wärme.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 304.  
Berzelius Jahres-Bericht XVII.

berg hat diese Versuche unter Beobachtung aller der Vorsichtsmaasregeln, die der gegenwärtige Standpunct der Wissenschaft darbietet, wiederholt. Seine Methode besteht der Hauptsache nach in Folgendem: eine mit einer Capillarröhre versehene Glaskugel, deren Inhalt aus dem Gewicht von Quecksilber, womit sie bei einer bestimmten Temperatur gefüllt wird, bekannt ist, wird mit wasserfreier Luft gefüllt, darauf diese Luft bis zum Siedepuncte des Wassers erhitzt, aber so dass sie frei ausströmen kann, der Druck des Gases im Innern also mit dem der Atmosphäre im Gleichgewicht steht, und die Kugel in dieser Temperatur so lange erhalten, dass über die Gleichförmigkeit der Temperatur in der Kugel kein Zweifel mehr obwalten kann. Darauf wird die Röhre in Quecksilber gesenkt, in eine Temperatur von 0° gebracht, bis sie diese Temperatur angenommen, und der Raum sich also mit der Quantität Quecksilber gefüllt hat, welche durch die Verminderung des Luftvolums in die Kugel einfließen kann. Dann wird mit gehöriger Genauigkeit der Unterschied des Standes des Quecksilbers in und ausserhalb der Kugel gemessen, darauf die Correction für diesen Pressions-Unterschied gemacht, alle Versuche zu einerlei Barometerdruck bei 0° reducirt, und die Correction für den Einfluss des Barometers auf den Kochpunct, und für die Ausdehnung des Glases gemacht. Folgende sind die Resultate von neun Versuchen:

Ausdehnung von 0° bis 100° von einem Volum = 1 bei 0°	Temperatur der Luft, wenn die Kugel im Wasserdampf stand.	Temperatur der Luft, als die Spitze verschlossen wurde.	Höhen-Unterschied zwischen dem Quecksilber in der Kugel und in der Wanne.	Barometerhöhe, reducirt auf 0°, als die Spitze der Röhre der Kugel unter Quecksilber ver- schlossen wurde.	Barometerhöhe, reducirt auf 0°, als die Luft bei dem Einse- ken in Wasserdampf ausgetrie- ben wurde.	Gewicht des Quecksilbers, welches den Theil der Kugel- fülle, den die Luft bei 0° ein- nahm.	Gewicht des Quecksilbers, welches die ganze Kugel bei 0° füllte.	Kugel Nr.
0,3643	100°,20	0°,0	3,93	Cm.	Cm.	G.	G.	1. 166,6891
0,3654	100°,13	0°,0	3,81	77,584	76,362	131,7215	131,7215	2. 173,4432
0,3640	99°,89	0°,0	4,69	75,965	75,702	143,2124	143,2124	3. 188,4963
0,3650	100°,45	0°,0	3,50	75,910	77,230	120,6356	120,6356	4. 154,2360
0,3653	100°,73	0°,0	3,81	77,748	77,985	134,9876	134,9876	5. 174,6862
0,3636	100°,16	0°,0	3,81	76,474	76,444	144,9009	144,9009	6. 187,4650
0,3643	99°,93	0°,0	5,25	75,342	75,811	146,6123	146,6123	7. 184,4872
0,3651	100°,16	0°,0	11,70	76,271	76,442	172,7273	172,7273	8. 198,8099
0,3645	99°,92	0°,0	16,65	76,105	75,779	178,9558	178,9558	9. 191,1037

Die Ausdehnung des Glases beträgt für jeden Grad des 100theiligen Thermometers  $= 0,0000228$ . Das Mittel-Resultat von den neun vorhergehenden, von einander ganz unabhängigen Versuchen wird  $= 0,3646$ . Da man zunächst vermuthen konnte, dass die Ursache des Unterschiedes zwischen diesem und Gay-Lussac's Resultate in dem Widerstande liege, welchen das Quecksilber bei dem Aufsteigen in der feinen Röhre erleiden könnte, so wandte er, wie die Tabelle ausweist, Röhren von bedeutend verschiedener Länge an, so, dass der Höhen-Unterschied zwischen dem Quecksilber in und ausserhalb der Kugel von 3,5 bis zu 16,65 Centimeter variierte. Dessen ungeachtet sind die Resultate gleich. Ausserdem fand er, dass

die Capillar-Depression = 0 ist, d. h. wenn das Quecksilber in die Kugel gekommen ist, fliesst dasselbe mit grosser Leichtigkeit durch die Röhre ein und aus. Fügt man hinzu, dass die Barometerhöhen während der Versuche von 77,98 bis zu 74,27 variirten, und die Temperaturen, bei welchen die Luft ausgetrieben wurde, von 99°,89 bis 100°,73, so scheint die Uebereinstimmung zwischen den einzelnen Resultaten für die Richtigkeit des Mittelwerths von 0,3646 der vorgehenden Versuche zu sprechen. Durch feinere Beobachtungen, nämlich solchen, die mit feineren Instrumenten angestellt worden, hält er es für möglich, alle 4 Zahlen sicher zu bestimmen. Eine unmittelbare Folge des vorstehenden Werths 0,3646, anstatt 0,3750, ist:

1) dass die grosse Differenz, welche Dulong und Petit zwischen dem Quecksilber- und Luft-Thermometer angegeben haben, nicht stattfindet, weil, wenn 36,46 Procent Ausdehnung wirklich 100°,00 entspricht, so müssten 37,5 entsprechen = 102°,85; ferner 2.37,5 nicht 200°,00 sondern 205°,70, und 3.37,5 nicht 300°,00 sondern 308°,56 entsprechen. Da nun Dulong und Petit 300°,00 am Luftthermometer (d. i. 3.37,5) 307°,7 am Quecksilberthermometer entsprechend fanden, so wird, wenn die Ausdehnung zwischen 0° und 100° = 0,3646 ist, das Verhältniss ein solches, dass 308°,56 am Luftthermometer 307°,7 am Quecksilberthermometer entsprechen, und dass die Differenz also +0°,8, anstatt -7°,7, wird.

2) Dass die Verhältnisse zwischen z. B. der Temperatur und der Elasticität des Wasserdampfes

u. s. w. ganz anders ausfallen, als sie jetzt angegeben sind.

Bereits vor 14 Jahren wurden von Koch Ausströmen  
der Luft  
durch unglei-  
che Oeffnun-  
gen. sehr genaue Versuche über das Ausströmen der Luft durch ungleich beschaffene Oeffnungen angestellt, und daraus Berechnungen zur Anwendung auf Gebläse gegeben. Diese Versuche sind, von Buff\*) neu berechnet, von diesem mitgetheilt worden. Aus denselben geht z. B. hervor, dass aus conischen Röhren mehr Luft ausströmt, als aus cylindrischen, so dass, wenn ein cylindrisches Rohr ganz unbedeutend zugespitzt wird, unter gleichem Druck, sogleich mehr Luft daraus ausströmt.

Aus diesen Versuchen und den darüber gemachten Berechnungen folgt: „Dass die ausströmende Luft dem Einflusse der Zusammenziehung auf gleiche Weise, wie das ausströmende Wasser unterworfen ist, dass aber bei der ersteren zugleich noch andere Hindernisse wirksam werden, die nicht vernachlässigt werden dürfen, und durch deren Einfluss der Factor, mit welchem die theoretische Ausströmungsmenge multiplicirt werden muss, um die wirkliche Menge zu finden, einen veränderlichen Werth erhält, der mit der Abnahme des Drucks zunimmt, und dass darin der Grund liegt, warum verschiedene Beobachter bei Versuchen dieser Art zu so sehr ungleichen Resultaten gekommen sind.

Folgende Tabelle gibt eine Uebersicht der Zahlen, womit die, für gewöhnlich vorkommende Druckhöhen berechneten Ausströmungsmengen

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 277.

multiplicirt werden müssen, um das Luftvolum zu bekommen, welches wirklich ausgeströmt ist. Zur Berechnung der Tabellen sind folgende Gleichungen angewandt worden, in welchen  $\mu$  den Widerstands-Coefficienten und  $h$  die Höhe der Säule des Wasserdrucks bedeutet.

I. Für Oeffnungen in dünnen Platten:  $\mu = 0,626 (1 - 0,079 \sqrt{h})$

II. Für konische Ansatzröhren bei geringem Neigungswinkel, von  $2\frac{1}{2}^\circ$  bis  $7^\circ$  (die Länge ist gleichgültig):  $\mu = 0,92 (1 - 0,079 \sqrt{h})$

III. Für kurze cylindrische Ansatzröhren:  $\mu = 0,79 (1 - 0,079 \sqrt{h})$

Wasserdruck in Paris. Fussen.	Ausströmungs-Coefficienten		
	für I.	für II.	für III.
0,05	0,615	0,905	0,776
0,1	0,610	0,897	
0,2	0,604	0,888	
0,5	0,591	0,869	0,746
1	0,577	0,847	0,728
1,5	0,565	0,831	
2	0,556	0,817	0,702
2,5	0,548	0,808	
3	0,540	0,794	0,682
3,5	0,534	0,781	
4	0,527	0,775	0,665
5	0,515	0,757	0,650
6	0,505	0,742	0,637
7	0,495	0,728	0,625

Wenn die Ausströmungs-Coefficienten bei steigendem Druck nach demselben Gesetz abnehmen, so nähern sie sich mehr und mehr, ohne sie jedoch zu erreichen, folgenden Zahlen:

0,347      0,509      0,437.

Ausfließen  
von Wasser.

Ueber das Ausfließen des Wassers mit Rücksicht auf Prüfung der Richtigkeit der angenom-

menen Formeln, und Bestimmung der Coefficienten, welche die Resultate der Formeln für verschiedene Oeffnungen und Druck auf die durch Versuche erhaltenen anwendbar machen würden, ist eine Arbeit von Castel \*) ausgeführt worden; aber sie gestattet keinen Auszug, und ich muss auf die Abhandlung hinweisen.

In den letzteren Zeiten hat man, besonders Abdunstung. in Frankreich, eine Abdunstungsmethode angewandt, welche darin besteht, dass man erhitzte Luft mittelst geeigneter Gebläse durch die abzununstende Flüssigkeit leitet, z. B. beim Einkochen von Zuckerlösungen, Extracten, u. s. w., wo man durch eine zu hohe Temperatur durch die Feuerung während dem Abdunsten eine Veränderung in der Masse befürchtet. Der Apparat dazu besteht aus einem Gefäss mit doppeltem Boden, und zwischen die Böden wird die Luft geleitet. Der obere Boden hat eine Menge feiner Löcher, durch welche die Luft, wie ein Brausen, durch die Flüssigkeit hinaufgetrieben wird, und sich dabei mit Wassergas sättigen kann. Luft von gewöhnlicher Temperatur, durch eine nicht erhitzte Flüssigkeit getrieben, senkt die Temperatur bis zu dem Grade, welcher dem Thaupuncte in dieser Luft entspricht. Warme Luft erhöht die Temperatur der Flüssigkeit bis zu einem gewissen, vorher bestimmbaren Grade, worüber hinaus sie nicht geht, weil, wenn man den Zufluss der Luft vermehrt, aller Ueberschuss der Wärme zur Bildung von

---

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 31.



so viel mehr Dampf verwandt wird. Buff \*) hat über diese Abdunstungsmethode aufklärende Versuche und Berechnungen angestellt, von denen das allgemeine Resultat folgendes ist:

Einen Luftstrom ohne gleichzeitige äussere Erwärmung der Luft oder des Wassers einzuleiten, gewährt in unserm Klima keine Vortheile für Operationen in grösserem Maassstabe.

Im Allgemeinen ist die Abdunstung mittelst eingblasener Luft unter allen Umständen kostspieliger, als die gewöhnliche Verdunstung über offenem Feuer, und kann daher nur in solchen Fällen mit Vortheil angewandt werden, wo eine schnelle Verdunstung einer Flüssigkeit, die nicht bis zum Kochpuncte erhitzt werden darf, nöthig ist.

Diese Abdunstungsmethode ist am vorteilhaftesten, wenn man Luft von gewöhnlicher Temperatur in eine Flüssigkeit einblasen lässt, die über freiem Feuer erhitzt wird. In diesem Falle hat man es in seiner Gewalt, durch Vermehrung des Luftstroms die Abdunstungs-Temperatur zu erniedrigen, ohne dass der Verbrauch von Brennmaterial oder die Zeit, in welcher eine gewisse Quantität Wasser abdunstet, verändert wird. Die vermehrte Ausgabe fällt auf die Blasekraft, wird aber um so geringer, je weniger man die Abdunstungs-Temperatur während dem Kochen zu erniedrigen hat.

Wasser in  
glühenden  
Metallgefä-  
ssen.

Ueber den Zustand, in welchem sich Wasser und andere Flüssigkeiten befinden, die in glühende Metallgefässe gegossen worden, sind verschied-

\*) Annal. der Pharmacie, XVIII, 1.

dene Versuche von Baudrimont \*) und Laurent \*\*) angeführt worden.

Baudrimont's Versuche beweisen, gegen Perkins und Lechevallier, dass je stärker das Gefäss glüht, desto schneller das Wasser darin verdunstet, und dass dieses auch mit anderen Flüssigkeiten der Fall ist, die auf gleiche Weise behandelt werden. Dabei geht jedoch die Verdunstung langsamer vor sich, als bei einer gewissen niedrigeren Temperatur, in welcher die innere Seite des Metalls von der Flüssigkeit benetzt wird, wobei sie sich gänzlich in Fläche verwandelt, während dagegen das Metall in glühendem Zustande die Flüssigkeit abstösst, die sich, so viel es die Schwere zulässt, der Kugelform nähert. Wendet man Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff an, so entzünden sich diese bei einer gewissen Hitze. Die Verdunstung, welche während dem Verbrennen stattfindet, geht langsamer vor sich, als ohne Verbrennung. Baudrimont führt dieses als etwas Sonderbares an. Die Ursache davon scheint jedoch zu sein, dass der brennende Dampf ein vielfach grösseres Volumen einnimmt, als der nicht entzündete, und dadurch einen so lebhaften Luftwechsel verhindert, wie er über dem letzteren stattfinden kann. Die Flüssigkeit hat während dieses Zustandes niemals den Kochpunct erreicht, wovon die starke Verdunstung die Ursache ist. Baudrimont goss sie in anderes Wasser, dessen Temperatur bekannt war, und mass die Temperatur nach der

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 319.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 327.

Vermischung, wobei er keine höhere Temperatur als  $+47^{\circ},3$  erhielt. Die bekannten Versuche von Perkins, dass Wasser in einem glühenden Cylinder mit feiner Oeffnung eingeschlossen, nicht eher durch diese Oeffnung dampfförmig entweichen sollte, als bis die Temperatur unter das Glühen erniedrigt worden sei, glaubt er widerlegt zu haben; aber die Versuche wurden in einer mit Eisenblech umgebenen Glasröhre angestellt, und zeigen weiter nichts, als dass Wasser, auf glühendes Glas gespritzt, einen Druck ausübt.

Laurent hat die Temperatur, welche Wasser in glühenden Tiegeln bekommt, genauer zu messen gesucht, und sie mit mehr Wahrscheinlichkeit zu  $+99^{\circ}$  bestimmt. Im Uebrigen hat er die verschiedenen Formen beschrieben, welche die Wassermasse durch die Rotation, worin sie durch die Dampfbildung versetzt wird, annehmen kann. In einem glühenden Platintiegel mit nach Innen convexem Boden, sah er Wasser über der Ründung förmlich kochen.

Compression  
von Gasen.

Aimé \*) schlägt als Compressionsmittel von Gasen, die Entwicklung des Wasserstoffgases mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure in einem hermetisch verschlossenen, wellenförmig gebogenen Glasrohr vor, worin das zu verdichtende Gas, durch eine Quecksilbersäule von dem Wasserstoffgase abgesperrt ist. Specielle Versuche sind nicht angeführt worden.

Nach einem ähnlichen Princip hat Degen \*\*) die Verdichtung von Sauerstoffgas und Wasser-

\*) Journ. de Ch. med. 2de Ser. H, 679.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 404.

stoffgas versucht, indem er sie durch Entladung eines hydroelektrischen Stroms durch Wasser in einem zugeschmolzenen Apparat von Glas entwickelte, worin Quecksilber, zur Messung des Drucks, eine Portion Luft zusammendrückte. Die Gasentwicklung fuhr mehrere Tage hindurch fort, und hatte eine innere Pression von 160 Atmosphären erreicht, bevor der Apparat zersprengt wurde. Aber bei keiner Wiederholung war Jemand gegenwärtig, wenn der Apparat zersprengt wurde, so dass es ungewiss bleibt, ob die Zersprengung durch Entzündung des Gasgemisches oder bloss durch den Druck auf die Wände des Apparats bewirkt wurde. Jedenfalls zeigt dies, dass Knallluft einen Druck von mehr als 150 Atmosphären erträgt, ohne dadurch entzündet zu werden.

Einbrodt \*) hat die elektrochemische Theorie einer Kritik unterworfen und dabei die Schwierigkeiten hinwegzuräumen gesucht, mit denen sie behaftet zu sein scheint. Die erste dieser Schwierigkeiten besteht darin, dass, wenn die chemische Verwandtschaft und die entgegengesetzten elektrischen Relationen der Körper als aus einer und derselben Grundkraft bestehend betrachtet werden, und die Vereinigung also durch das Streben, diese entgegengesetzten Relationen zu befriedigen, bedingt zu werden scheint, was oft mit Entwicklung von Wärme und Licht erfolgt, gleich als wenn freie EE wechselseitig gesättigt werden, in der Theorie kein Erklärungsgrund übrig bleibt, warum die vereinigten Atome, nach Wiederher-

*Chemie.  
Elektrochemische  
Theorie.*

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 262.

stellung des elektrischen Gleichgewichts im Augenblicke der Sättigung, mit einer Kraft zusammenhalten, die von keiner andern als von der Kraft, die in den EE liegt, überwunden werden kann. Zur Erklärung dieses Umstandes nimmt er an, dass die Elektrizität, welche in den Atomen der Materie enthalten ist, [sich in zwei theile, von denen die eine, welche er *electricité libre* nennt, sich auslade, und die Ursache der Erscheinungen von elektrischen Strömen, Feuer, u. s. w. sei, welche bei der Verbindung vorgehen, die andere aber, welche er *electricité combinative* nennt, nicht ins Gleichgewicht gesetzt werde, sondern die Atome durch die Anziehung verbunden halte, welche zwischen ihren einander entgegengesetzten Polen stattfinde. Ueber Annahmen, welche weder widerlegt noch bewiesen werden können, Betrachtungen anzustellen, führt nicht viel weiter. Wir wissen über alles dieses absolut nichts. Der eine stellt sich die Sache auf diese, der andere auf jene Weise vor. Gewissheit bekommt keiner. Einfacher ist es jedoch anzunehmen, dass elektrische und magnetische Polarität verschiedene Formen von derselben Kraft seien, die das Vereinigungsbestreben der Atome veranlasst und die vereinigten Atome nach der Verbindung zusammenhält. Eine solche Annahme, sei sie richtig oder unrichtig, hat immer den Vorzug, nicht den Verlauf des Einzelnen voraussetzen zu brauchen, dessen Richtigkeit unbeweisbar ist. — Einbrodt dehnt seine Betrachtungen ferner auf Verbindungen zwischen zusammengesetzten Atomen der ersten und zweiten Ordnung aus, wobei er sich über ihre Zusammensetzung die

Vorstellung macht, dass z. B. schwefelsaures Natron nicht eine Verbindung von  $\text{Na} + \ddot{\text{S}}$ , sondern von  $\text{NaS} + 4\text{O}$ , also das Oxyd von Schwefelnatrium, sei, und dass schwefelsaures Natron mit Krystallwasser  $= \text{NaSH}^{20} + 24\text{O}$ , also das Oxyd von Wasserstoff-Schwefelnatrium sei. — In mehreren vorhergehenden Jahresberichten habe ich, auf Anlass der Ideen über die Zusammensetzung des Aethers und der Benzoëssäure, gezeigt, von welcher Gleichgültigkeit Speculationen dieser Art seien, sobald sie mit der Theilung des Körpers durch stärkere Verwandtschaften in diejenigen Stoffe, welche daraus auf chemischem Wege geschieden werden können, richtig übereinstimmen. Diese Vorstellungen fördern also auch nicht ein Haarbreit weiter. Einbrodt's Darstellung gründet sich ausserdem auf ein falches Factum, dass nämlich die Verbindung zusammengesetzter Atome niemals von Feuererscheinung begleitet werde, und setzt also bei ihnen eine vollkommene elektrische Neutralität voraus. Wer weiss nicht, dass Baryterde in dem Dampf von Wasser oder wasserfreier Schwefelsäure brennt? Dass wasserfreie Schwefelsäure mit der Menge von Wasser explodirt, die sie in  $\text{H}\ddot{\text{S}}$  verwandelt?

Persoz \*) hat über den Molecular-Zustand zusammengesetzter Körper einige interessante Ansichten mitgetheilt. Da diese hauptsächlich in Darstellungen seiner Ansichten über, im Uebrigen bekannte, Dinge bestehen, so muss ich auf seine Abhandlung verweisen, die eigentlich in Proposi-

Molecular  
Zustand.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 411.

tionen abgefasst ist, welche keinen Auszug gestatten. Diese Betrachtungen können künftig zu mehr allgemein theoretischen Ansichten führen, welche ich dann Gelegenheit haben dürfte, systematisch darzustellen.

Relative  
Elektronega-  
tivität und  
Elektroposi-  
tivität der  
Körper.

Avogadro \*) hat zwischen der relativen Negativität und Positivität einiger Körper in elektrochemischer Beziehung Vergleichen angestellt. Er geht davon aus, die Elektronegativität des Sauerstoffs = 1 anzunehmen, und kommt durch die von ihm angestellten Berechnungen zu folgenden Resultaten für die Atome der folgenden Körper:

Negativität des Sauerstoffs	= 1.
— — Chlors	= 0,15.
Positivität des Kohlenstoffs	= 0,06.
— — Schwefels	= 0,22.
— — Stickstoffs	= 0,47.
— — Wasserstoffs	= 3,92.

Schon die Vergleichung zwischen der relativen Negativität des Chlors und Sauerstoffs zeigt, dass die Methode nicht alle dabei erforderlichen Umstände in Berechnung gezogen habe.

Atomge-  
wichte.

Thomson \*\*) ist wieder auf die Bestimmung der Atomgewichte der einfachen Körper zurückgekommen, nicht um zu zeigen, worin die von Allen, welche seine Angaben geprüft haben, nachgewiesenen Fehler bestehen, sondern um bei den einmal angegebenen fehlerhaften Resultaten zu beharren. Seine bis jetzt bekannt gemachten späteren Versuche betreffen den Sauerstoff, Wasserstoff,

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 419.

\*\*) Journ. für prakt. Chemie, VII, 359.

Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel, gerade also die wichtigsten. Dass das specif. Gewicht des Sauerstoffgases 1,1111 und nicht 1,1062 sei, beweist er auf folgende Weise: 100 Theile, von Wasser- und Kohlensäuregas befreiter, atmosphärischer Luft gaben bei 12 Versuchen, die nicht weniger variierten als zwischen 79,347 und 80,927 Procent Stickgas (also um 1,582 Procent), eine Mittelzahl von 79,9375 für den Stickgasgehalt dem Volumen nach. Daraus folgt, nach Thomson's gewöhnlicher Art zu rechnen, dass die Luft aus 80 Theilen Stickgas und 20 Theilen Sauerstoffgas besteht, und daraus entwirft er eine Gleichung, die beweist, dass, wenn das specif. Gewicht der Luft = 1,000 ist, das des Sauerstoffgases = 1,1111 und das des Stickgases = 0,9722 sei. Zur Bestimmung des specif. Gewichts des Wasserstoffgases bedient er sich Dulong's und meiner Analyse des Wassers, und berechnet diese nach dem specifischen Gewicht des Sauerstoffgases = 1,1111. Das Atomgewicht für den Schwefel bestimmt er, gleich wie bei seinen früheren Bestimmungen, aus dem specif. Gewicht des schwefelsauren Gases, indem er darin 1 Volum Sauerstoffgas = 1,1111 und  $\frac{1}{2}$  Volum Schwefelgas annimmt; aber der schon längst gemachten Bemerkung, dass das specif. Gewicht des schwefelsauren Gases, sowie aller gasförmigen Körper, welche wenige Grade über ihrem Condensationspunct gewogen werden, durch den Druck der Atmosphäre ein wenig höher ausfällt, als es sein sollte, wenn es mit dem der Luft, bei einer viel höheren Temperatur, verglichen werden könnte, schenkt Thomson seine Aufmerksamkeit nicht,



denn dies ist seinem Resultate ungünstig. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs bestimmt er aus dem specif. Gewicht des Kohlensäuregases, indem er davon das specif. Gewicht des Sauerstoffgases = 1,1111 abzieht, zu 0,748 oder, nach seiner Ab-  
 rundungsweise, zu genau 0,75. Es bekümmert ihn wenig, dass bei Zusammenrechnung von Analysen organischer Körper, in welchen viele Kohlenstoff-Atome enthalten sind, ein Fehler von nicht weniger als 1,7 Procent im Atomgewicht des Kohlenstoffs durch Multiplication so gross wird, dass das Resultat der Versuche mit dem nach den Atomgewichten berechneten niemals übereinstimmen kann. Betrachtet man diese Versuche näher, so findet man, dass sie in der Hauptsache alle auf der Bestimmung des specif. Gewichts des Sauerstoffgases beruhen, und dass diese auf einer Untersuchungsmethode beruht, welche nicht allein niemals zwei gleiche Resultate geliefert hat, sondern deren Extreme um  $1\frac{1}{2}$  Procent variiren, und deren Mittelresultat nicht einmal angewandt wird, ohne mit  $\frac{1}{1000}$  Vergrösserung im Volume des Stickgases abgerundet zu werden. Wer so zu Werke geht, muss in der That die Schuld sich selbst beimessen, wenn er den Ruf eines genauen Forschers nicht geniesst.

-Sauerstoff.  
 Mittel, seine  
 Menge in der  
 Luft zu be-  
 stimmen.

Zu den Methoden, den Sauerstoffgehalt der Luft zu bestimmen, sind noch zwei neue gegeben worden. Die eine, von Gay-Lussac,\*) besteht darin, dass man eine reine Kupferscheibe mit ein wenig Schwefelsäure befeuchtet und in die Luft bringt, woraus dadurch in wenigen Stun-

\*) Ann. de Ch. et de Ph. LXII, 221.

den der ganze Sauerstoffgehalt absorbirt wird, wenn das Volumen des Kupfers nicht allzu klein gegen das der Luft war. Es ist dieses eine wenig kostspielige Art, grössere Mengen Stickgas aus der atmosphärischen Luft darzustellen. Die andere Methode ist von De Saussure\*) und besteht darin, dass man die Luft mit feuchtem und so feinem Bleischrot schüttelt, dass 100 Körner auf 1 Gramm gehen. Das Schrot wird mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Wasser befeuchtet. Der Versuch erfordert dreistündiges Schütteln, liefert aber ein absolut genaues Resultat. Saussure's Versuche gaben 21,01 Procent Sauerstoffgas, vom Volumen der Luft, und 0,04 Kohlensäuregas, welches gleichzeitig von dem Bleioxyd absorbirt wurde. (Dieses Resultat spricht schlecht zu Gunsten des eben angeführten Thomson'schen Grundversuches). Mit Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft erhält man 21 Procent, wenn sie zu gleichen Volumen angewandt werden, aber nur 20,6, wenn das Wasserstoffgas die Hälfte vom Volum der Luft beträgt. Bischof\*\*) fand, dass die Luft, welche auf den Alpenglaciers aus den Höhlungen im Eis hervorkommt, nur 10,22 Procent Sauerstoffgas enthält.

Von W. C. Henry, \*\*\*) (dem Sohn von William Henry, dem lange bekannten Chemiker zu Manchester, dessen im verflorenen Jahre erfolgter Tod die Wissenschaft zu betrauern hat,) sind Versuche angestellt worden über die Eigenschaft von Kohlenoxyd, ölbildendem Gas und Koh-

Wasserstoff-  
gas.  
Oxydation  
desselben  
mittels Platin.

\*) Ann. de Ch. et de Ph. LXII, 219.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII, 266.

\*\*\*) Ebendas. XXXIX, 385.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

lenwasserstoffgas im minimum, die Vereinigung des Wasserstoffgases mit Sauerstoffgas mittelst Platin im vertheilten Zustande zu verhindern. Als Resultate hat er gefunden, 1) dass alle Gase, welche die Eigenschaft besitzen, verhindernd zu wirken, von der Natur sind, sich selbst mit Sauerstoff verbinden zu können, und dass die nicht verhindernd wirkenden solche sind, welche entweder nicht, oder erst bei einer viel höheren Temperatur oxydirt werden, und 2) dass der Grad ihres hindernden Einflusses im Verhältniss zu ihrer Verbrennlichkeit steht. Daher wirkt Kohlenoxydgas hindernd, wenn es  $\frac{1}{2}$  von dem Gasgemisch beträgt; ölbildendes Gas, wenn es  $\frac{1}{4}$  davon ausmacht; Kohlenwasserstoffgas in minimum wirkt gar nicht hinderlich; denn Kohlenoxydgas und Sauerstoffgas werden durch Platin wenige Grade über  $+100^{\circ}$  vereinigt, ölbildendes Gas bei  $+275^{\circ}$ , und Kohlenwasserstoffgas bei keiner Temperatur, die in einem mit Quecksilber gesperrten Apparat erreicht werden kann.

*Schwefel.  
Säuren des  
selben.*

Heinrich Rose \*) hat eine sehr interessante Verbindung von schwefliger Säure mit Schwefelsäure entdeckt, die wohl *schwefelsaure schweflige Säure* genannt werden kann, aus dem Grunde, weil die schweflige Säure darin die Stelle einer Basis vertritt und daraus durch alle Basen, selbst durch Wasser, ausgetrieben werden kann. Sie wird durch Einleiten von schwefliger Säure in ein Gefäss, welches wasserfreie Schwefelsäure enthält, erhalten; dabei schmilzt die letztere und die Verbindung wird flüssig. Gegen Wasser ist

\*) Poggend. Ann. XXXIX, 173.

sie so empfindlich, dass, wenn sie in ein Gefäss gegossen wird, welches nicht durch starkes Erhitzen und Einleiten von trockner Luft getrocknet worden ist, wenn es auch sonst trocken zu sein scheint, ein Aufbrausen von der sich entwickelnden schwefligen Säure bewirkt wird, so bald sie die Wände des Glases berührt. Das zum Trocknen des Gases angewandte Chlorcalcium muss frisch geschmolzen und in ein sehr langes Rohr gebracht worden sein, kann aber dennoch nicht lange gebraucht werden, ohne ein Aufhören in der Absorption der schwefligen Säure zu bewirken. Das Gefäss, welches die wasserfreie Säure enthält, muss während der Absorption bis zu 0° abgekühlt werden. Dann wird bloss die Verbindung flüssig und kann von der freien noch festen Säure abgegossen werden. Die neue Verbindung absorbiert Ammoniakgas und wird gelblich. Daraus entsteht ein Gemisch oder eine Verbindung von wasserfreiem schwefelsauren und schwefligsauren Ammoniak, welches von Wasser gelöst wird, und diese Lösung gibt mit Reagentien die specifischen Reactionen, welche diesen Salzen angehören, z. B. mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der allmählig gelb, braun und zuletzt schwarz wird, woraus man das schwefligsaure Salz erkennt, und mit Chlorstrontium einen geringen Niederschlag, der durch Kochen vermehrt wird, wodurch das schwefelsaure Salz sich auszeichnet. Die Analyse derselben bot mehrere Schwierigkeiten dar. Sie glückte am besten durch Austreiben der schwefligen Säure aus einer gewogenen Menge mittelst Wasser und Bestimmung der Schwefelsäure durch

**Barytsalz.** Sie ist zusammengesetzt aus 72,42 Schwefelsäure und 28,58 schwefliger Säure =  $\bar{S} + 2\bar{S}$ .

Salpeter-  
säure in  
Schwefel-  
säure.

Das sehr empfindliche Reagens für Salpetersäure, welches ich im vorigen Jahresberichte S. 68, anführte, hat zur Entdeckung kleiner Mengen Salpetersäure oder salpetriger Säure in den meisten der im Handel vorkommenden Schwefelsäuren, die auf die sogenannte englische Weise bereitet worden sind, Veranlassung gegeben. Barruel\*) hat mehrere Sorten geprüft, und dabei eine von den Stickstoffsäuren gefunden, die sich durch Destillation nicht abscheiden lässt, sondern zurückbleibt und bei der Destillation mit der übrigen Schwefelsäure übergeht. Eine von Salpetersäure freie Schwefelsäure, die mit Salpetersäure versetzt wird, kann von dieser durch Desfillation nicht befreiet werden. Gewiss war dieser Umstand vorher bekannt, aber Barruel hat die Erfahrung hinzugefügt, dass, wenn man bei der Destillation einer solchen Säure Platin mit in die Retorte legt, das Platin nicht so unbedeutend aufgelöst wird (0,218 Grammen in 1000 Gr. Säure bei seinen Versuchen), und die Säure in der Retorte eine gelbe Farbe annimmt. Um die Schwefelsäure von Salpetersäure oder salpetriger Säure zu befreien, schlägt Barruel vor, sie mit Schwefel zu kochen. Wackenroder\*\*) fand bei Wiederholung von Barruel's Versuchen, dass es stets salpetrige Säure ist, welche in der nach der englischen Methode bereiteten Schwefelsäure enthal-

\*) Journ. de Chim. Med. 2de Serie II, 180.

\*\*) Ann. der Pharmac. XVIII, 152.

ten ist, und schliesst dieses daraus, dass die mit dem doppelten Volum Wasser vermischte Säure nach Stickoxydgas riecht, dass eingeleitetes Schwefelwasserstoff sogleich einen Niederschlag von Schwefel gibt, und eine rothe Auflösung von schwefelsaurem Manganoxyd von der salpetrigen Säure reducirt und farblos wird. Wackenroder fand, dass eine kleine Menge Zucker, wenn sie durch Kochen in der Schwefelsäure aufgelöst wird, die salpetrige Säure zerstört, und hierauf durch fortgesetztes Kochen schwefligsaures Gas liefert und farblos wird. Verschiedene Sorten nach der englischen Methode bereiteter deutscher Schwefelsäure wurden frei von Salpetersäure gefunden.

Bengiesser \*) hat uns mit einer neuen Darstellungsweise von reinem Phosphoroxyd bekannt gemacht. Die gewöhnliche Art, indem man Sauerstoffgas durch heisses Wasser leitet, worin Phosphor geschmolzen ist, liefert es sehr phosphorhaltig; wird dieses hierauf mit einem Gemisch von Schwefelsäure und jodsaurem Natron behandelt, so wird der Phosphor auf Kosten der Jodsäure zu Phosphoroxyd oxydirt, welches zuerst mit wenig alkalischem Wasser und hierauf mit reinem Wasser ausgewaschen werden kann.

*Phosphor.  
Phosphor-  
oxyd.*

Cenedella \*\*) hat angegeben, dass Cyanphosphor hervorgebracht werden kann, wenn 20 Gran Cyanquecksilber mit 5 Gran Phosphor gemischt und vorsichtig in einem Glasrohr, mit einer kleinen Vorlage, erhitzt werden. Die Operation ist gefährlich und die Masse explodirt leicht. Glückt

*Phosphor-  
verbindung  
mit Cyan.*

\*) Ann. der Pharmac. XVIII.

\*\*) Ebendas. XVIII, 70.

sie aber, so sammelt sich in der Vorlage ein weisses Sublimat ohne bestimmte Form, welches in der Luft sowohl nach Cyan als auch nach Phosphor riecht, und sehr flüchtig ist, so dass es in dem Gefäss, worin es aufbewahrt wird, von einer Stelle leicht auf eine andere sublimirt werden kann. Trocken röthet es nicht Lackmuspapier, im feuchten Zustand aber augenblicklich. Von Wasser wird es vollkommen als phosphorige Säure und Cyanwasserstoffsäure aufgelöst, und besteht also aus  $\text{P-Cy}^{\text{s}}$ . Es kann mit mehr Phosphor verbunden werden, wird dann gelb und pulverförmig, kann an der Luft leicht entzündet werden und brennt mit grüner Flamme. In Wasser löst es sich mit starker Wärmeentwicklung und setzt dabei Phosphor ab. Mit Kalium vereinigt es sich ruhig. Die Verbindung ist in Wasser löslich, wobei Cyanwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas entwickelt werden und in der Flüssigkeit phosphorsaures Kali gebildet wird.

*Chlor.*  
Säuren des-  
selben.

Mertens \*) hat eine Arbeit über die Säuren des Chlors bekannt gemacht, welche, ungeachtet sie in einer Form abgefasst ist, die meisten chemischen Abhandlungen vor einem halben Jahrhundert characterisirte, und in schwankenden Betrachtungen über Versuche besteht, deren Einzelheiten in Betreff der Quantitäten und des Verlaufs nicht angegeben worden sind, doch Verschiedenes enthält, was Aufmerksamkeit verdient, und künftig zu näheren Bestimmungen über die wirklichen Säurestufen des Chlors führen kann. Bekanntlich nahm die französische chemische Schule an,

\*) Ann. d. Ch. et de Phys. LXI, 293.

dass die bleichenden Verbindungen des Chlors, Verbindungen des Chlors (anfangs Gaz oxymuriatique genannt) mit Oxyden seien. Bei einem Versuch, den ich im Jahr 1808 anstellte, indem ich eine Lösung von Kali, worin vorher so viel Chlorkalium aufgelöst worden war, dass daraus nach dem Concentriren in der Wärme eine grosse Menge Chlorkalium anschoss, und welche also von diesem Salz so viel aufgelöst enthielt, als sie aufnehmen konnte, mit Chlorgas sättigte, fand ich, dass von Anfang der Absorption des Gases an sich Chlorkalium fällte, dessen Menge endlich so zunahm, dass es aus der Flüssigkeit weggenommen werden musste. Dieses abgesetzene Salz enthielt kein chlorsaures Kali, und die davon abgegossene, noch stark alkalische Flüssigkeit bläute geröthetes Lackmuspapier zuerst, wirkte aber nach einigen Augenblicken bleichend darauf. Daraus zog ich den Schluss, dass das Chlor, welches damals für ein Oxyd der Salzsäure angesehen wurde, sich von seinem ersten Eintreten in die Flüssigkeit an in Salzsäure und in einen höheren Oxydationsgrad desselben, welcher noch nicht Chlorsäure war, getheilt habe, und dass es dessen Verbindung mit dem Alkali sei, welche die bleichenden Eigenschaften ausübe. Von diesem Gesichtspuncte ging ich aus bei Abhandlung der Verbindungen des Chlors mit Basen in der 1817 herausgegebenen Auflage meines Lehrbuchs, aber dieses erregte nicht eher Aufmerksamkeit, als bis von mehreren Chemikern über Labarraque's desinficirende Chlornatronlösung Versuche angestellt wurden. In der Relation der Verhandlungen darüber führte ich im Jahresbericht 1829 S. 153 meine mit neuen Ver-



suchen begleiteten Ansichten an, wodurch dieser Gegenstand aufs Neue zur Prüfung kam, und meine Ansicht theils anerkannt, theils bestritten wurde. Bei Abfassung des Jahresberichts 1836 kam unter den im Jahre 1834 herausgekommenen Arbeiten eine von der Belgischen Academie der Wissenschaften gekrönte Preisschrift von Mertens vor, welche zum Gegenstande hatte zu beweisen, dass meine Ansichten über die Beschaffenheit der bleichenden Chlorverbindungen unrichtig wären, und dass diese Körper Verbindungen des Chlors mit Kali, Natron, Kalkerde, u. s. w. seien. Vergebens suchte ich darin einige detaillirte entscheidende Versuche, eine Widerlegung meines Versuchs mit dem mit Chlorkalium gesättigten Kali; aber es waren lauter schwankende Betrachtungen über nicht detaillirte Angaben, welche mehrfache Erklärungsarten gestatteten. Ich fand darin — es sei ohne alle Beziehung auf diejenigen gesagt, welche Untersuchungen der Art für des Preises würdig halten — durchaus nichts, was meinen Bericht mit einer neuen Thatsache oder einer klareren Ansicht hätte bereichern können, zumal da gleichzeitig Balard (Jahresb. 1836, S. 105.) mit seinen Versuchen auftrat, die darzulegen scheinen, dass die am gewöhnlichsten angewandten bleichenden Verbindungen des Chlors die Base mit einer Säure verbunden enthalten, deren Dasein wir nicht ahnen konnten, und welche aus 2 Atomen Chlor und 1 Atom Sauerstoff besteht. Obwohl diese Entdeckung die Möglichkeit von anderen bleichenden Verbindungen nicht ausschloss (ich hatte z. B. vermuthet, dass die bleichende

Kaliverbindung =  $\text{K}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{O}}\text{Cl}$  sei, deren Säure mit der salpetrigen, phosphorigen und arsenigen Säure analog zusammengesetzt wäre), so wurde doch auf sie, als auf die allein bekannte, die allgemeine Aufmerksamkeit concentrirt. Balard's Untersuchungen veranlassten neue von Mertens, und diese sind es, über die ich hier zu berichten habe. Mertens gibt die Existenz von unterchlorigsauren Salzen zu, verlässt aber doch nicht seine Idee von Verbindungen des Chlors mit Oxyden; im Anfange seiner Abhandlung nimmt er nicht weniger als 3 verschiedene bleichende Verbindungen des Chlors an: 1) Chlor - Oxyde =  $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{Cl}$ , 2) unterchlorigsaure Salze =  $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{Cl}$ , und 3) chlorigsaure Salze =  $\text{R}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{O}}\text{Cl}$ . Die Oxydationsgrade des Chlors vergleicht er nicht mit denen des Stickstoffs, Phosphors oder Mangans, sondern mit denen des Schwefels, wovon sie jedoch gleich anfangs darin abweichen, dass die unterschweflige Säure ein Atom von jedem Element enthält, und dagegen die unterchlorige Säure, gleichwie die unterphosphorige Säure, aus 2 Atomen Radical und 1 Atom Sauerstoff besteht. Dass die Ueberchlorsäure 7 Atome Sauerstoff auf 2 Atome Chlor enthält, rundet er bis zur Analogie mit der Schwefelsäure ab, die aus  $\text{S} + 3\text{O}$  besteht, mit der Bemerkung, dass sich alle Erscheinungen, die mit der Ueberchlorsäure vorgehen, besser erklären liessen, wenn man sie aus  $\text{Cl}^2\text{O}^6$  zusammengesetzt betrachtete. Dieses mag angeführt sein als ein Beweis der Gründlichkeit, womit er zu Werke geht, und als eine Erinnerung an die Nothwendigkeit, nicht allzu grosses Vertrauen auf Anga-

ben zu haben, welche, wenn sie auch die wahrscheinlichsten sind, von zuverlässigeren Händen geprüft und bestätigt zu werden bedürfen, bevor sie als bewährt anzuerkennen sind.

Als einen Beweis für das Dasein von Chlor-Basen, und zugleich als ein Unterscheidungszeichen zwischen diesen und den unterchlorigsauren Salzen, führt er an, dass stärkere Säuren aus den ersteren nur Chlor abscheiden, aus dem letzteren aber nur unterchlorige Säure, wenn sie nicht eine Portion Chlorür des Radicals enthalten, welches in einem solchen Verhältniss eingemischt sein kann, dass nur Chlor entsteht. Aber er hat dabei ganz vergessen anzuführen, wie man zuvor unterscheiden soll eine Verbindung von Oxyd mit Chlor von einer Verbindung des unterchlorigsauren Oxyds mit dem Chlorür des Radicals in dem Verhältnisse, welches gerade das ist, worin sie beide gebildet werden, wenn das Chlor auf ein Oxyd wirkt und die unterchlorigsaure Verbindung entsteht.

Was in Mertens Arbeit eigentlich Aufmerksamkeit verdient, ist folgendes, wovon jedoch nichts ganz neu ist: Wenn man auf die von Station angegebene Weise Chloroxydgas ( $\text{Cl} + 2\text{O}$ ) entwickelt, und dieses in einer kaustischen Lauge von Kali auffängt, so verbinden sie sich, und man erhält zuerst eine basische Verbindung und hierauf eine neutrale, die durch einen Ueberschuss von zugefügtem Gas gelb wird. Die basische Verbindung reagirt alkalisch, die neutrale bleicht augenblicklich. Die erste kann durch Verdunsten in fester Form erhalten werden, die letztere zersetzt sich dabei, gibt anfänglich ein wenig Säure ab

und verwandelt sich dann in chlorsaures Kali und Chlorkalium. Entsprechende Verbindungen hat er mit Natron, Baryt- und Kalkerde hervorgebracht. Stärkere Säuren entwickeln daraus die Säure wieder. Das im luftleeren Raume verdunstete basische Kalisalz gibt feine Krystallblättchen, die dem chlorsauren Kali nicht unähnlich sind, welche aber durch Schwefelsäure, die mit der 20fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt ist und auf das letztere nicht wirkt, mit Brausen zersetzt werden unter Entwicklung ihrer gasförmigen Säure. In trockener Luft sind diese Blättchen unveränderlich; in feuchter Luft ziehen sie Wasser an und werden durch die Kohlensäure der Luft zersetzt, indem diese ihre Säure allmählig gasförmig austreibt. Ihre Auflösung kann in einem verschlossenen Gefäss unverändert aufbewahrt werden, in einem offenen Gefäss wird sie aber allmählig durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Das neutrale Natronsalz kann besser, als das Kalisalz, concentrirt werden, aus dem Grunde, weil die Neigung zum Krystallisiren beim chlorsauren Natron erst in einer sehr concentrirten Lösung zur Zersetzung in chlorsaures Salz und in Chlorür beiträgt. Mertens erhielt diese Lösung so stark, dass sie, wenn einige Tropfen derselben mit einem Tropfen Schwefelsäure vermischt wurden, explodirte. Diese Salze unterscheiden sich von den unterchlorigsauren Salzen, ausser durch die Beschaffenheit der dabei entwickelten flüchtigen Säure, dadurch dass, wenn sie zugleich Chlorüre enthalten, diese nicht gleichzeitig zersetzt werden, wenn ihre Auflösung in Wasser durch eine stärkere Säure zersetzt wird. Die Zusammensetzung der darin enthaltenen Säure

bestimmte Mertens zu  $\text{Cl} + 40$ . Aber seine Bestimmungsart hat keine Zuverlässigkeit. Er sättigte Kali mit der Säure und verdunstete, wobei er ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Chlorkalium in dem Verhältniss von ungefähr 6:1 erhielt. Dabei hat er die Methode nicht angegeben, nach welcher er die Salze quantitativ trennte. Es ist nicht unmöglich, dass das Chlor eine Säure bildet, die aus 2 Atomen Chlor und 4 Atomen Sauerstoff besteht; vergleicht man aber die Verbindungen des Chlors mit denen anderer analoger Körper, z. B. mit denen des Stickstoffs, dessen Verbindungsgrad  $\ddot{\text{N}}$  durch Basen und Wasser zersetzt wird und nur Verbindungen mit  $\ddot{\text{N}}$  und  $\ddot{\text{N}}$  liefert, so kann man wohl vermuthen, dass das entsprechende sogenannte Chloroxyd,  $\ddot{\text{Cl}}$ , im Augenblick der Verbindung mit Basen, in  $\ddot{\text{Cl}}$  und  $\ddot{\text{Cl}}$  zerfällt. Inzwischen haben Mertens Untersuchungen das Verdienst, darauf aufmerksam zu machen, dass die schon vor 20 Jahren erwähnten chlorigsauren Salze nicht mit der Verbindungsart, die in der bleichenden Verbindung enthalten ist, welche Chlorkalk genannt wird, identisch sind, wenn wir auch nicht Mertens das Verdienst zuerkennen, welches er sich selbst beimisst, dass er nämlich der erste sei, welcher deren Existenz wahrgenommen habe.

Leitungsver-  
mögen des  
Chlors,  
Broms und

Die Angabe von Inglis, Jahresb. 1837 S. 83, dass Jod in geschmolzenem Zustande die Elektricitäten leite, ist von Solly\*) bestritten worden,

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 420.

welcher fand, dass weder Chlor, Brom noch Jod in flüssiger Gestalt die Elektrizität leiten, wenn sie wasserfrei, dieselbe aber leiten, wenn sie wasserhaltig sind, und die Eigenschaft besitzen, das Wasser, wenn sie darin aufgelöst sind, leitender zu machen. Bromjod leitet dagegen in wasserfreiem Zustand die EE, wird aber dabei nicht in Brom und Jod zersetzt. In einem späteren Versuch\*) fand er ein Jod, welches in geschmolzenem Zustande die EE leitete. Wurde dieses umsublimirt, so liess es etwas Fremdes zurück, welches er für Eisenoxyd hielt, und das Sublimat war nach dem Schmelzen nicht leitend. Chlorjod, durch Destillation des Jods mit der 4fachen Gewichtsmenge chlorsauren Kalis erhalten, war beinahe so leitend, wie ein Metall. Während des Durchgangs des elektrischen Stromes wurde es in Chlor, welches sich am positiven Drath mit Platin vereinigte, und in Jod, welches sich auf den negativen Drath absetzte; zersetzt. Dieses für Faraday's Ansichten über die chemischen Zersetzungen (zufolge welcher kein elektronegativer Körper zum negativen Pole gehen kann) ungünstige Factum verdient Aufmerksamkeit, als einer von den mehreren Beweisen gegen diese voreilige Ansicht. Geschmolzene Jodsäure war nicht leitend. Hierdurch veranlasst hat Inglis\*\*) seine Versuche mit sublimirtem und geschmolzenem Jod wiederholt und gefunden, dass Jod im geschmolzenen Zustande einen elektrischen Strom von 30 hydroelektrischen Paaren leitete, der hinreichend

Jods für Elek-  
tricitäten.

\*) L. and E. Phil. Mag. VIII, 400.

\*\*) Ebendas. IX, 450.

war, die Zersetzung des Wassers zu bewirken und andere Zeichen der Leitung des Stroms zu geben.

*Jod.*  
Reaction da-  
für.

Jonas \*) empfiehlt, bei Reactionen auf Jod sich der Stärke in der Art zu bedienen, dass man ein Stück weissen Kattun mit Stärkekleister schwach tränkt, trocknet, hierauf wieder aufweicht und in die zu prüfende Flüssigkeit legt, worin es dann blau wird. Die Anwendbarkeit dieser Methode ist von Liebig bestätigt worden.

Bereitungs-  
art der Jod-  
säure.

Lewis Thompson \*\*) gibt folgende Bereitung der Jodsäure an. 126 Gran Jod werden mit 24 Unzen Wasser vermischt. In das Gemisch wird reines Chlorgas geleitet, bis das Jod aufgelöst und die Flüssigkeit farblos ist. Dann kocht man die Flüssigkeit, damit der Ueberschuss von Chlor weggehe, setzt 295 Gran Silberoxyd hinzu, kocht sie damit 10 Minuten lang und filtrirt das Chlorsilber ab. Die Flüssigkeit, welche jetzt Jodsäure enthält, wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet.

Überjod-  
säure, Berei-  
tungsart u. s.  
w. derselben.

Bengiesser \*\*\*) hat eine neue und, wie es scheint, leichte Darstellungsart der Ueberjodsäure beschrieben. Sie besteht in Folgendem: Basisches überjodsaures Natron wird so genau wie möglich mit Salpetersäure gesättigt, und mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt; man erhält einen weissen Niederschlag von basischem überjodsauren Bleioxyd, der beim Trocknen Wasser verliert und gelb wird. Hat man einen Ueberschuss von Salpeter-

\*) Ann. der Pharm. XX, 40.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 442.

\*\*\*) Ann. der Pharm. XVII, 254.

säure angewendet, so bleibt ein wenig Bleisalz in der Lösung zurück, welches mit kohlensaurem Bleioxyd ausgefällt werden kann. Das Bleisalz wird mit beinahe soviel Schwefelsäure zersetzt, als es erfordert, aber so, dass ein wenig Bleisalz unzersetzt bleibt, weil dieses von der freien Säure nicht aufgelöst wird, ein Ueberschuss von Schwefelsäure für die Krystallisation der Säure aber hinderlich ist. Dann wird die Flüssigkeit klar abgegossen und in gelinder Wärme verdunstet, worauf die Säure in farblosen Krystallen zurückbleibt, die schiefe rhombische Prismen zu sein scheinen. Sie schmilzt bei  $+130^{\circ}$  und erstarrt wieder krystallinisch. Bei  $+190^{\circ}$  geht ihr Krystallwasser weg und nahe über  $+190^{\circ}$  verwandelt sie sich unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Jodsäure. In freier Luft zerfließt sie nicht. Sie ist löslich in Alkohol und Aether, und diese Lösungen können gekocht werden, ohne dass die Säure eine Veränderung zu erleiden scheint. Sie wird von Metallen, so wie auch unter Entwicklung von Kohlensäuregas, von Essigsäure und Ameisensäure zersetzt. Wird basisches überjodsaures Natron mit Essigsäure gesättigt, so enthält die Lösung jodsaures und ameisensaures Natron. In dem neutralen überjodsauren Natron geben die salpetersauren Salze von Baryterde, Kalkerde, Bleioxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd Niederschläge, welche basische Salze sind, wobei die Lösung sauer wird. Die Metallsalze verändern ihre Farbe beim Erhitzen in der Flüssigkeit, was auf einer Abscheidung von Wasser beruht. Das Bleisalz wird dabei gelb, das Quecksilberoxydulsalz rothbraun,



das Quecksilberoxydsalz blassgelb, das Kupferoxydsalz geht aus dem Gelbgrünen ins Dunkelgrüne über. Die beiden Oxyde des Eisens geben gelbweisse Fällungen. Alle diese Niederschläge werden von Salpetersäure aufgelöst. Die Ueberjodsäure bildet Phosphoroxyd mit Phosphor, oxydirt aber nicht den Schwefel.

**Fluor.**

G. J. und Th. Knox\*) haben Quecksilberfluorid durch trocknes Chlor in einem Gefäss von Flussspath zu zersetzen versucht. Sie erhielten dabei ein gelbliches oder grünliches Gas, welches ein Goldblatt angriff, das davon braungelb wurde. Wenn das Blatt auf Glas gelegt und mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet wurde, so fand sich nach dem Abrauchen der Flüssigkeit das Glas da, wo das Blatt gelegen hatte, tief angefressen. Daraus schliessen sie, dass Fluorgas entwickelt und von Gold zu Fluorgold absorbiert worden sei. Sie versprechen, die Versuche fortzusetzen.

**Kohlenstoff.**  
Neue Verbindung desselben mit Wasserstoff.

Edmund Davy\*\*) fand bei Untersuchung der Kalium haltigen Masse, die bei der Bereitung des Kaliums aus kohlen-saurem Kali und Kohle oft in grosser Menge erhalten wird, dass sie bei der Oxydation in Wasser ein brennbares Gas hervorbringt, welches sich von allen bisher bekannten durch seine Eigenschaften und Zusammensetzung unterscheidet. Es besteht aus 1 Volum Wasserstoffgas und 1 Volum gasförmigem Kohlenstoff, verdichtet von 2 zu 1 Volum, welches, wie wir weiter unten sehen werden, auch das Verhältniss bei dem Radical der Ameisensäure ist. Die For-

\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 107.

\*\*) Pharmaceut. Centralblatt 1836. 54, 849.

mel für seine Zusammensetzung ist =  $\text{CH}$ . Angezündet brennt es mit klarerer Flamme als ölbildendes Gas, mit Chlorgas gemischt explodirt es heftig, auch an einem dunklen Ort, gibt dabei ein röthliches Licht und setzt Kohle ab. Ueber Quecksilber erleidet es keine Veränderung, von Wasser wird es zu gleichen Volumen aufgenommen und daraus durch Kochen unverändert ausgetrieben. Von Schwefelsäure wird es etwas eingesogen, dabei schwärzt es die Säure. Mit Sauerstoffgas detonirt es, wenn das Sauerstoffgas  $\frac{1}{4}$  von dem Gasgemisch ausmacht, dabei bildet sich nichts anderes, als Kohlensäure und Wasser. Ein Theil des Gases vereinigt sich dabei mit  $2\frac{1}{2}$  Theil Sauerstoffgas dem Volumen nach. Es ist schade, dass Davy nicht das Verhalten der Lösung in Wasser zu Sauerstoffgas und Chlor versucht hat, indem bei einer solchen langsameren Einwirkung vielleicht sehr interessante Producte gebildet werden können.

Faraday \*) hat einige Ideen über das Verhalten der Metalle zur magnetischen Polarität mitgetheilt. Das Eisen verliert seine Eigenschaft, vom Magnet afficirt zu werden, wenn es bis zum Rothglühen erhitzt worden ist, und verhält sich dann wie Kupfer; das Nickel verliert sie schon in kochendem Oel. Daraus schliesst Faraday, dass es eine niedrige Temperatur geben könne, bei der alle Metalle von dem Magnet afficirt würden. Zink, Zinn, Silber, Platin, Palladium, Quecksilber, Blei, Gold, Kupfer, Chrom, Kobalt, Cadmium, Wismuth, Antimon und Arsenik

*Metalle.  
Verhalten  
derselben  
zum Magnete-  
tismus.*

\*) L. and E. Phil. Mag. VIII, 177.  
Berzelius Jahres-Bericht XVII.

gaben jedoch, bis nahe  $-60^{\circ}$  abgekühlt, nicht das geringste Zeichen von magnetischer Anziehung. „Man hat angegeben,“ fügt Faraday hinzu, „dass Kobalt und Chrom magnetisch seien, aber ich habe das nicht so gefunden, und zeigten sie eine Wirkung auf die Magnetnadel, so konnte ich stets Eisen darin entdecken.“ Die Letztere mag für das Chrom seine Richtigkeit haben, aber beim Kobalt verhält es sich nicht so. Völlig eisenfrei ist es magnetisch und kann sogar Polarität behalten, die es, nach Pouillet nicht einmal beim Weissglühen verliert. Ein geringer Gehalt von Arsenik aber verhindert sie. Faraday scheint zu vermuthen, dass die Abkühlung bis zu  $-60^{\circ}$  zu geringe sei, um das erwartete Resultat hervorzubringen.

**Klassifikation der Metalle.**

Die französischen Chemiker theilen die Metalle, nach Thénard, in sechs verschiedene Abtheilungen nach dem verschiedenen Bestreben, womit sie Sauerstoff aufnehmen. Diese Eintheilung, welche in wissenschaftlicher Hinsicht von keinem Gewicht ist, müsste, wenn sie richtig beobachtet würde, z. B. veranlassen, dass Platin und Iridium in verschiedene Abtheilungen zu stehen kämen; dabei wird sie in ihren Schriften oft auf eine beschwerliche Weise gebraucht, wenn sie z. B. sagen, die Metalle der vierten Abtheilung verhalten sich zu einem Körper, welcher beschrieben wird, auf diese Weise, die Metalle der dritten Abtheilung auf jene Weise, indem man dabei sich immer an die Metalle einer jeden Klasse erinnern oder die Liste derselben aufsuchen muss, wenn man aus den Angaben Nutzen schöpfen will. Alles dieses geht darauf hinaus, die Darstellung der

Wissenschaft für den bequem zu machen, welcher die Darstellung macht; aber auf Kosten der Bequemlichkeit derer, die sie lernen sollen, während für diese das Verhältniss ganz umgekehrt sein muss. Wer eine wissenschaftliche Darstellung macht, darf keine Mühe sparen, so klar und so leicht fasslich, wie möglich, für diejenigen zu werden, welche sie auffassen sollen. Unterdessen hat die Thénard'sche Eintheilung zu einer anderen Veranlassung gegeben, die von Regnault\*) versucht ist; folgendes ist eine Vergleichung ihrer Klassen:

*Thénard.*

1. Section.

Zersetzen Wasser bei gewöhnlicher Lufttemperatur mit Entwicklung von Wasserstoffgas, und werden auch in den höchsten Temperaturen oxydirt.

Kalium, Natrium, Lithium, Barium, Strontium, Calcium.

2. Section.

Zersetzen das Wasser nicht, auch nicht beim Kochen, werden aber beim Glühen oxydirt.

*Regnault.*

1. Section.

Dieselben Eigenschaften.

Dieselben, mit Hinzufügung von Magnesium.

2. Section.

Zersetzen das Wasser nicht bei 0°, wohl aber Wassergas bei einer Temperatur, die noch nicht Glühhitze erreicht hat. Brennen, wenn sie erhitzt werden.

\*) Ann. de Ch. et de Ph. LXII, 337.

**Magnesium, Beryllium,  
Yttrium, Aluminium.**

Die gegenüberstehen  
den, mit Ausnahme von  
Magnesium, und ausser  
dem: Zirkonium, Tho-  
rium, Cerium und Man-  
gan.

### 3. Section.

Werden beim Glühen  
in der Luft oxydirt und  
auf Kosten der Wasser-  
dämpfe in der Glühhitze.

### 3. Section.

Werden beim Glühen  
in der Luft und auch von  
Wasserdämpfen oxydirt.  
Zersetzen das Wasser  
nur unter Mitwirkung  
von Säuren.

**Mangan, Zink, Eisen,  
Zinn, Cadmium, Kobalt  
und Nickel.**

**Eisen, Nickel, Kobalt,  
Zink, Cadmium, Chrom  
und Vanadium\*).**

### 4. Section.

Werden bei höherer  
Temperatur in der Luft  
oxydirt, aber nicht von  
Wasserdämpfen.

### 4. Section.

Werden bei der Glüh-  
hitze sowohl in der Luft  
als auch von Wasser-  
dämpfen oxydirt, zerset-  
zen aber das Wasser  
nicht unter Mitwirkung  
von Säuren.

a) Säuren bildende: Ar-  
senik, Molybdän, Chrom,  
Vanadium, Wolfram, Tan-  
tal, Antimon, Titan, Tel-  
lur; b) Basen bildende:  
Uran, Cerium, Wismuth,  
Kupfer und Blei.

**Wolfram, Molybdän,  
Osmium, Tantalum, Ti-  
tan, Zinn, Antimon,  
Uran.**

\*) Hier hat die Eintheilung den Fehler, dass die zwei  
letzten genannten von verdünnter Schwefelsäure nicht ange-  
griffen werden.

## 5. Section.

Metalle, deren Oxyde beim Glühen ihren Sauerstoff abgeben, und welche beim Glühen nicht ganz schwach auf Wasserdämpfe zersetzen.

Quecksilber und Osmium.

## 5. Section.

Die Oxyde werden durch Hitze allein nicht zersetzt, aber sie wirken beim Glühen ganz schwach auf Wasserdämpfe.

Kupfer, Blei und Wismuth.

## 6. Section.

Absorbiren nicht Sauerstoff; ihre Oxyde werden in der Wärme vor dem Glühen reducirt.

Silber, Palladium, Rhodium, Platin und Iridium.

## 6. Section.

Die Oxyde werden durch Hitze allein reducirt. Sie zersetzen bei keiner Temperatur das Wasser.

Quecksilber, Silber, Rhodium, Iridium, Platin und Gold.

Es ist offenbar, dass, wenn eine solche Eintheilung irgend einen wahren wissenschaftlichen Werth hätte, die Eintheilung von Regnault vor der von Thénard darin Vorzüge hat, dass die einer jeden Section beigelegten Eigenschaften besser mit den Eigenschaften der dazu gehörigen Metalle übereinstimmen. In Thénard's 6ter Section befinden sich Palladium, Rhodium und Iridium, welche jedoch alle drei in einer höheren Temperatur oxydirt werden, wiewohl sie in einer noch höheren Temperatur ihren Sauerstoff wieder fahren lassen. Regnault hat seine Eintheilung auf Versuche gegründet, die er über das Verhalten der glühenden Metalle in darüber geleiteten Wasserdämpfen selbst angestellt hat. Diese Versuche hat er auch auf das Verhalten der Schwefelmetalle, unter denselben Umständen ausgedehnt.

Das Resultat seiner Versuche wird in Folgendem zusammengefasst:

Die Schwefelmetalle der *ersten Section* zersetzen dabei das Wasser und bilden schwefelsaure Salze.

Die Schwefelmetalle der *zweiten Section* verhalten sich auf dieselbe Weise.

Die Schwefelmetalle der *dritten und vierten Section* geben Schwefelwasserstoff. Die, welche das Wasser zur Bildung von Oxyden zersetzen können, z. B. Zinn, entwickeln nebenher eine Portion freies Wasserstoffgas. Ist sowohl das Oxyd als auch das Schwefelmetall flüchtig, so werden sie mit einander verbunden und sublimirt, z. B. gibt Schwefelantimon sublimirten Crocus.

Die Schwefelmetalle der *fünften und sechsten Section* bringen schwefligsaures Gas und Schwefelwasserstoffgas hervor, die sich einander in Schwefel und Wasser zersetzen. (Vielleicht ist es richtiger zu sagen, dass sie beim Glühen ihren Schwefel verlieren, und dass dieser sich mit dem Wasserdampf verflüchtigt.)

Neues Metall, Donium.

Die Zahl der Metalle wäre beinahe um eins vergrößert worden. Richardson \*) hatte angegeben, dass er ein neues Metall in einem Mineral entdeckt habe, welches Davidsonit genannt und in der Nachbarschaft von Aberdeen gefunden worden ist. Das Metall erhielt durch Abkürzung des lateinischen Namens für Aberdeen, Aberdonia, den Namen *Donium*. Das Metall sollte 2 Oxyde haben, ein gelbbraunes und ein weisses, wovon das erstere 5,11 und das letztere 16,34 Procent

\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 156.

Sauerstoff enthalten sollte. Diese Oxyde liessen sich durch Wasserstoffgas reduciren und hinterlassen ein schmutzig blaues Pulver, welches beim Streichen Metallglanz anzunehmen schien, beim Glühen wie Zunder verglimmte, mit Chlorwasserstoffsäure aufbrauste und sich in ein weisses Pulver verwandelte. Aus seinen Lösungen sollte es gefällt werden: durch Schwefelwasserstoff hellbraun, Ammonium-Sulfhydrat grün, und durch Ammoniak weiss, in diesem Zustand war es in kaustischem Kali und kohlensaurem Ammoniak auflöslich. Noch ein anderer Chemiker, Boase\*) macht Anspruch auf Antheil an derselben Entdeckung, die er bei einem anderen Mineral von Land-End gemacht habe. Die Eigenschaften sind dieselben. Smith\*\*), welcher hierauf das Donium aus dem Davidsonit darzustellen versuchte, erhielt zwar einen Körper, der in kleiner Menge in kohlensaurem Ammoniak löslich war, und durch Sulfhydrate mit grüner Farbe gefällt wurde, aber dieser wurde durch kaustisches Kali in Thonerde und ein wenig Eisenoxyd zersetzt, womit auch Richardson's und Boase's Beobachtung, dass das Doniumoxyd mit Schwefelsäure und Ammoniak in Octaëdern krystallisire, und also Ammoniakalaun liefert, sehr wohl übereinstimmt.

Mulder\*\*\*) hat die Umstände untersucht, welche die bekannten Bewegungen veranlassen können, die durch Kugeln von Kalium oder Natrium auf der Oberfläche von reinem Quecksilber her-

*Kalium.  
Auf Quecksilber.*

\*) Journ. de Pharm. XXII, 609.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 256.

\*\*\*) Poggend. Ann. XXXIX, 500.



vorgebracht werden. Die Metallkugel wird mit schnell rotirender Bewegung auf der Oberfläche des Quecksilbers hin und her geführt, welche sich mit Kalihydrat bedeckt, aber um das Kalium herum beständig rein erhält. Mulder fand, dass wenn das Kalium an der Wand des Gefässes stehen blieb, so dass es sich nicht mehr bewegte, davon nach allen Richtungen hin Hydrat ausströmt, gleichwie durch eine abstossende Kraft repellirt. Diese Kraft hält er für elektrischer Natur, dadurch entstehend, dass sowohl Kalium als Kali in Berührung mit Quecksilber positiv elektrisch sind, und sich daher einander abstossen. Wenn Kalium das Beweglichere ist, so wird das Hydrat fortgestossen, ist dieses das Beweglichere, so bewegt es sich schneller fort, als das Kalium, und wenn auf einem ungleichseitigen Kaliumstück auf der einen Seite mehr Hydrat gebildet wird, als auf der anderen, so geräth das Stück dadurch in eine rotirende Bewegung, dass diese Seite mit einer grösseren Kraft abgestossen wird, als die ist, welche auf die andere Seite wirkt. Eine vollkommen runde Kugel rotirt nicht. In wasserfreier Luft bewegt sich Kalium nicht, auch nicht in Sauerstoffgas, sondern das Kalium löst sich in dem Quecksilber allmähig auf, es wird amalgamirt und verschwindet. In feuchtem Stickgas entsteht die Bewegung wie in feuchter Luft. Daraus folgt also, dass die Oxydation hauptsächlich auf der Oxydation des Kaliums auf Kosten des Wassers beruht. Mulder leitet übrigens die Bewegung aus folgenden vereint wirkenden Kräften ab: 1) Aus der Oxydation des Metalls auf Kosten der Luft, 2) aus der auf Kosten des Wassers, 3) aus der

Repulsion zwischen dem Metall und Hydrat; 4) aus der Repulsion zwischen diesen und dem Wasserstoffgas; 5) aus der Amalgamation des Metalls und 6) aus der Repulsion zwischen dem Metall und dem Amalgam. Was die erste Kraft anbelangt, so scheint sie dazu nicht beizutragen, da v. Bunsen<sup>\*)</sup> gezeigt hat, dass Kalium in trockner Luft und Sauerstoffgas sich metallisch erhält.

Walter<sup>\*)</sup> hat krystallisirtes Kalihydrat untersucht. Die Krystalle sind spitze Rhomboeder, an welchen die Kanten gewöhnlich durch Flächen ersetzt werden. Sie zerfließen an der Luft mit grosser Schnelligkeit; dagegen verwittern sie im luftleeren Raum über Schwefelsäure. Von Wasser werden sie unter Entwicklung von Kälte aufgelöst; mit stärkeren Säuren bringen sie aber eine starke Erhitzung hervor. In concentrirter Weinsäure lösen sie sich ohne Entwicklung von Wärme auf. Von flüssigem kaustischen Ammoniak werden sie unter Erzeugung von Kälte aufgelöst, wobei das Ammoniak in Blasen ausgetrieben wird, die aber weiter nach oben von der Flüssigkeit wieder absorbirt werden. Diese Krystalle bestehen aus 51,1 Kali und 48,9 Wasser =  $K + 5H$ . Das im luftleeren Raum verwitterte Hydrat verliert von diesem Wasser allmähig  $3\frac{1}{2}$  Atome; das, was zurückbleibt, wenn das Salz nichts mehr verliert, enthält 21,5 Procent Wasser =  $2K + 3H$ .

Krystallisirtes Kalihydrat.

Böttiger<sup>\*\*)</sup> hat bemerkt, dass, wenn man ein Stück Natrium entzweischneidet und die Stücke in Terpenthinöl legt, sich innerhalb weniger Minu-

Krystallisirtes Natrium.

<sup>\*)</sup> Poggend. Ann XXXIX, 192.

<sup>\*\*)</sup> Journ. für pract. Chemie VIII, 484.

ten auf den frischen Schnittflächen ein dem *Moiré métallique* ähnliches Krystallgewebe zeigt. Ich besitze eine Natriumkugel von der Grösse einer kleinen Wallnuss, welche 18 Jahre lang in einem zugeblasenen Glasrohr gelegen hat und darin mit ein wenig Petroleum befeuchtet ist, die durch die Länge der Zeit auf der ganzen Oberfläche mit einem solchen *Moirée métallique* überzogen worden ist.

Krystallisirte  
Hydrate von  
Baryterde  
und Strontianerde.

Smith \*) hat Krystalle der Hydrate von Baryterde und Strontianerde analysirt. Die Krystalle des Baryterdehydrats wurden so analysirt, dass ein bestimmtes Gewicht derselben in schwefelsaure Baryterde verwandelt wurde. Dadurch fand er sie zusammengesetzt aus 49,1 Baryterde und 50,9 Wasser, was nahe mit  $Ba + 9H$  übereinstimmt. Werden diese Krystalle im Wasserbade erhitzt, so zerfallen sie zu einem weissen Pulver, welches zur Befreiung von kohlensaurem Baryt, nach dem Wägen, im Wasser gelöst, und mit Schwefelsäure gefällt wurde. Dieses Pulver bestand aus  $Ba + 2H$ . Das im glühenden Fluss geschmolzene krystallisirte Hydrat verlor beinahe genau 8 Atome Wasser, und hielt ein Atom zurück =  $Ba + H$ . Das krystallisirte Strontianerdehydrat bestand aus 1 Atom Strontianerde und 9 Atomen Wasser. Von diesem gingen bei  $+100^\circ$  8 Atome verloren und  $Sr + H$  blieb zurück. Hierbei bringe ich die Analyse von Phillips (Jahresb. 1837 S. 98) wieder in Erinnerung, welcher in den krystallisirten Hydraten beider 10 Atome Wasser fand.

Elektrone-

Vor einigen Jahren wurden im Mineralienhan-

\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 87.

del Stücke von einem vorgeblichen Meteorstein verkauft, in welchen Stromeyer Molybdän fand. Hüttenleute glaubten diese für Bruchstücke einer Eisensau zu erkennen. Kürzlich hat Heine\*) solche Eisensauen von Mansfeld analysirt, in welchen er neben Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Kohle, Schwefel und Phosphor, 9 bis 28 Procent Molybdän fand.

*gatte Me-  
talle.*  
Molybdän in  
Eisensauen.

Anton\*\*) hat gefunden, dass, wenn man eine warme verdünnte Lösung von wolframsaurem Kali mit verdünnter Salpetersäure fällt, beim Erkalten wasserhaltige Wolframsäure beinahe gelatinös niederschlägt, die nach dem Trocknen gelbgrau, glänzend und durchscheinend, bisweilen aber auch glänzend schwarz und undurchscheinend ist. Sie löst sich in 250 bis 300 Theilen kalten Wassers, und unter fortgesetztem Kochen in 30 Theilen. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit unklar und opalisirend. Zusatz einer stärkeren Säure verändert sie nicht. Wird sie in frisch gefälltem Zustande unter Wasser aufbewahrt, so wird sie bald blau, auch im Dunkeln, und das Wasser violett. Ein wenig Chlor in dem Wasser verhindert solches. Wird die gefärbte Säure mit Salpetersäure behandelt und nach dem Verdunsten der Säure geglüht, so wird sie gelb, nimmt aber an Gewicht nicht zu. Sie besteht aus 86,5 Wolframsäure und 13,5 Wasser, oder  $= \text{W} + 2\text{H}$ . Auf dieselbe Weise bereitete Scheele die Wolframsäure, in welcher sowohl die Gebrüder D'Elhuyart als auch Buchholz Salpetersäure und Kali

Wasserhaltige  
Wolframsäure.

\*) Journ. für pract. Chemie IX, 178.

\*\*) Ebendas. IX, 6.

fanden. Vielleicht hat die von Anthon angewandte Verdünnung ein davon abweichendes Resultat gegeben. Buchholz fand die von ihm gefällte Säure in 20 Theilen kochenden Wassers auflöslich. Die Angabe bedarf einer nochmaligen Prüfung.

Anthon schlägt im Uebrigen vor, die grossen Massen von Wolfram-Mineral, welche auf den Halden zu Zinnwald und Schlackenwald in Böhmen liegen, zur Bereitung von Malerfarben anzuwenden, nämlich zu einem Blau aus dem wolframsauren Ammoniak, welches in einem bedeckten Gefäss geglüht und hierauf in einem Strom Wasserstoffgas der Weissglühhitze ausgesetzt wird, um es tief blau zu erhalten. Diese Angabe scheint übereilt zu sein. Wolframsaures Ammoniak wird in einem bedeckten Gefäss erhitzt, schön dunkelblau, die Wolframsäure aber durch Wasserstoffgas zuerst zu einem braunen Oxyd und hierauf zu Metall reducirt, bei einer nicht grösseren Hitze, als welche in einem Glasrohr über der Spirituslampe erreicht wird. Die gelbe Farbe ist Wolframsäure von verschiedenem Farbenton, je nach verschiedenen, von ihm vorgeschlagenen Bereitungsmethoden.

**Arsenikfreies  
Antimon.**

Liebig \*) hat folgende Methode zur Bereitung eines arsenikfreien Antimons angegeben. Man bereitet sich nach Berthier einen Regulus aus 100 Theilen Antimonium crudum, 42 Th. Eisenspänen, 10 Th. wasserfreien schwefelsauren Natrons und 2 Th. Kohle, die wohl vermischt zu-

\*) Ann. der Pharm. XIX, 22.

sammengeschmolzen werden, und 60 bis 62 Th. Regulus liefern. Man kann auch den im Handel vorkommenden Regulus anwenden. 16 Th. Regulus werden gröblich zerstoßen, mit 1 Th. Antimonium crudum und 2 Th. trocknen kohlensauren Natrons vermischt, und darauf das Gemenge in einem hessischen Tiegel eine Stunde lang geschmolzen erhalten. Hierbei werden auf Kosten des zugesetzten Schwefelantimons Schwefelsalze von Antimon und Arsenik mit Schwefelnatrium gebildet, während das im Regulus enthaltene Arsenik das Antimon aus dem Schwefelsalz ausfällt und an dessen Stelle tritt; aber auch das Blei, Eisen und Kupfer scheiden das Antimon aus der Schwefelverbindung und schmelzen mit dieser zusammen. Die erstarrte Masse wird herausgenommen, und das Metall von der leberbraunen Schlacke abge sondert. Das Metall hält noch Portionen von diesen Schwefelverbindungen zurück, wovon es durch zwei mal wiederholtes einstündiges Umschmelzen, das erste Mal mit  $1\frac{1}{2}$  Theil und das zweite Mal mit 1 Theil kohlensauren Natrons, befreit wird. Die Schlacke der ersten Umschmelzung ist hellbraun, die der zweiten nur hellgelb.

Das Metall ist nun absolut frei von Arsenik, Eisen und Kupfer, von silberweisser Farbe, ausgezeichnetem Glanz und körnigem Bruch, wenn es nicht schnell abgekühlt ist, in welchem Fall er blättrig ist. Von 16 Theilen so behandelten Regulus erhält man 15 Theile reines Metall wieder. Liebig hält diese Reinigungsmethode für weit weniger kostspielig, als die anderen früher vorgeschlagenen.

*Elektropositive Metalle.  
Platin.*

Leichte Methode, dasselbe in feiner mechanischer Vertheilung zu erhalten.

Döbereiner \*) hat uns eine sehr leichte und wenig kostspielige Art gelehrt, das Platin in den fein vertheilten Zustand zu versetzen, worin es Sauerstoffgas absorbirt, Alkohol in Essigsäure verwandelt, Ameisensäure zersetzt, u. s. w. Sie besteht darin, dass man es, selbst das rohe Erz, mit seiner doppelten Gewichtsmenge Zink zusammenschmilzt, das zusammengeschmolzene Metall in Schwefelsäure auflöst, die den grössten Theil des Zinks wieder wegnimmt, das Ungelöste mit Salpetersäure kocht, bis alles Zink daraus ausgezogen ist, darauf mit kaustischer Kalilauge behandelt und endlich mit kochendem Wasser. Schnell mit Alkohol vermischt und auf ein Uhrglas ausgebreitet, entwickelt es einen starken und angenehmen Geruch nach Essigsäure. Aus dem rohen Erz erhält man das Pulver mit unzersetzten Flittern von Osmium-Iridium untermischt und das Platin ein wenig osmiumhaltig, so dass es, wenn es durch schwache Befeuchtung mit Alkohol glühend wird, nach Osmiumsäure riecht.

Mohr \*\*) hat angegeben, dass die beste Art, einen wohl zündenden Platinschwamm zu erhalten, die sei, den frisch bereiteten Schwamm mit Schwefelsäure zu erhitzen, bis die concentrirte Säure anfangs abzdunsten, ihn hierauf mit kochendem Wasser so lange zu behandeln, bis er auf Lackmuspapier gelegt, dieses nicht mehr röthe. Der Zweck dieser Behandlung ist, eine in dem Schwamm oft enthaltene kleine Menge Chlorplatinkalium zu zerstören, die nachtheilig wirkt.

\*) Ann. der Pharmac. XVII, 67.

\*\*) Ebendas. XVIII, 55.

Ist ein Platinschwamm mehrere Male ausgeglühet worden, um die verlorene Zündkraft wieder zu erhalten, so hat der Staub, welcher ihm die Zündkraft benahm, Asche hinterlassen, und die Zündkraft kehrt nur für kurze Zeit wieder zurück; wird er aber der vorhin angegebenen Behandlung unterworfen, so wirkt er wie neuer Schwamm.

Pattinson\*) hat eine neue Verarbeitungsmethode des silberarmen Bleis entdeckt, die auch in wissenschaftlicher Beziehung Aufmerksamkeit verdient. Das silberhaltige Blei wird in gusseisernen Gefässen geschmolzen, hierauf das Feuer weggenommen und die Ofenzüge vollkommen geschlossen; alsdann fängt man an, die Bleimasse mit einer Eisenstange zu rühren. Bald sieht man darin sich kleine Krystalle von Blei bilden, die mit einem Schaumlöffel ununterbrochen weggenommen und nach dem Abtropfen des Geschmolzenen in ein nebenstehendes Gefäss geworfen werden. Damit fährt man fort, bis 1 bis 2 Drittheile von Blei auf diese Weise ausgeschöpft sind, was sich nach dem ungleichen Silbergehalt richtet. Das Geschmolzene enthält dann das Silber aufgelöst und wird wie gewöhnlich kupellirt. Das herausgenommene Blei enthält nur Spuren von Silber, die meist von dem geschmolzenen Theil herühren, welcher den Krystallen anhängt. Mir scheint es wahrscheinlich, dass die Trennungsmethode dadurch vervollkommenet werden könne, dass man die Abkühlung an den Seiten und auf

*Silber.*  
Bemerkenswerthe Art, dasselbe von einer grossen Menge Blei zu scheiden.

---

\*) Ann. des Mines Sept. — Oct. 1836, S. 381, wo Le Play eine umständliche Beschreibung der Ausführung dieser Operation im Grossen geliefert hat.



dem Boden vor sich gehen liesse, und in einem gewissen Zeitpunkt das Geschmolzene ausgösse, weil dann zwischen den Krystallen weniger haften bliebe; indessen könnten dadurch practische Uebelstände herbeigeführt werden. Die Operation soll grosse Ersparung an Blei bewirken, dessen Verlust dadurch von 7 auf 2 Procent erniedrigt wird, ausser dass Zeit und Brennmaterial erspart werden.

Kohlenstoff-  
silber.

Begnault\*) hat gezeigt, dass dasselbe Kohlenstoffsilber =  $\text{Ag}_2\text{C}$ , welches entsteht, wenn eine kochende Lösung von brenztraubensaurem Silberoxyd gelb und zersetzt wird, auch auf eine andere Weise erhalten werden kann. Er erhielt es durch Erhitzen des maleinsauren Silberoxyds in einem Porcellantiegel, wobei die Zersetzung mit gelinder Explosion erfolgte, und dieses Kohlenstoffsilber zurückblieb, welches mit Ammoniak und hierauf mit Wasser gewaschen werden muss, um es von unzersetztem Salz zu befreien. Es bestand aus 90 Theilen Silber und 10 Theilen Kohlenstoff.

Zinn.  
Rothe und  
lilla Farbe  
seines Oxyds.

In England verkauft man eine schöne rothe Farbe zum Porcellan-Malen, von der das Porcellan eine blutrothe Farbe erhält. Diese Farbe ist von Malaguti\*\*) analysirt worden, der sie zusammengesetzt fand aus:

Zinnoxid . . . . .	77,80
Kalkerde . . . . .	15,21
Kieselerde . . . . .	2,87
Thonerde . . . . .	1,90

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 306.

\*\*) Ebendas. LXI, 433.

Chromoxyd . . . . .	0,50
Chromsaurer Kalkerde	0,26
(Feuchtigkeit . . . . .	0,91)
(Verlust . . . . .	0,55)
	<hr/> 100,00

Diese Farbe konnte von vollkommen gleicher Beschaffenheit dadurch nachgemacht werden, dass 100 Th. Zinnoxid, 34 Th. Kreide, 1 bis 1½ Th. grünes Chromoxyd oder 3 bis 4 Th. zweifach-chromsaurer Kali, 5 Th. Kieselerde und 1 Th. Thonerde innig vermischt und 2 bis 3 Stunden rothglühend erhalten wurden.

Zinnoxid mit Chromoxyd gibt keine rothe Farbe. Dazu ist die Kalkerde nothwendig. Die Kieselerde und Thonerde tragen zur Erhöhung der Farbe bei. Durch mehr Kalkerde und Chromoxyd wird die Farbe immer tiefer und zuletzt kastanienbraun. Die gegläthete Masse wird mit Wasser, welches mit Chlorwasserstoffsäure gelinde sauer gemacht ist, ausgewaschen, wobei die schmutzige Farbe verschwindet, und schön rosenroth wird. Beim Glühen der Masse ist der Einfluss der Luft indifferent und sie färbt sich einerlei in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas und im luftleeren Raume.

Malaguti's Ansicht dieses Processes ist, dass zinnsaure Salze von Kalkerde und Chromoxyd gebildet werden, wobei das letztere die Farbe liefert.

Eine andere lilla farbene Verbindung von Zinnoxid brachte er mit blossem Chromoxyd (= 100 Theile Sn auf 2 Theile Cr) durch mehrstündiges Glühen in einer Temperatur von 150° des Wegd.

Pyrometers hervor. Diese Farbe ist schön und kann in der Oel-, Tapeten- und Fayence-Malerei angewendet werden. Sie ersetzt die vegetabilischen Lackfarben, welche in den ersteren Fällen gebraucht werden, und sowohl theuer als ver- gänglich sind.

*Blei.*  
Oxydations-  
grade dessel-  
ben.

Suboxyd.

Bleioxydhy-  
drat.

Winkelblech\*) hat sehr aufklärende Ver- suche über die Oxydationsstufen des Blei's ange- stellt. Bei Versuchen, die Zusammensetzung des durch Destillation des oxalsauren Bleioxyds erhal- tenen angeblichen Bleisuboxyds zu bestimmen, fand er, dass es durch Reduction mit Wasserstoffgas 98½ Procent Blei gab. Dabei wurde so viel Was- ser erhalten, dass es 0,97 eines Procents Sauer- stoff entsprach. Das Uebrige vom Verlust war Kohlensäuregas. Es zeigte sich, dass das dunkel- graue Pulver nichts anders als ein Gemenge von fein zertheiltem metallischen Blei und einer klei- nen Menge kohlensauren Bleioxyds war. Um die Frage zu entscheiden, ob ein Bleioxydhydrat exi- stire oder nicht, wurde sowohl essigsäures als salpetersäures Bleioxyd mit kaustischem Kali im Ueberschuss gefällt; der Niederschlag wohl aus- gewaschen, scharf getrocknet und geglüht; da- bei verlor er von 3,1 bis 3,5 Procent an Gewicht, was ungefähr mit  $Pb^2H$  übereinstimmt; aber die- ser Verlust war nicht Wasser, sondern in einem Fall salpetrige Säure und in dem anderen brenz- liche Substanzen, zum Beweis, dass er von ei- nem Rückstand von Essigsäure, die selbst durch den grossen Ueberschuss von Kali nicht wegge-

\*) *Ann. der Pharmac.* XXI, 21.

nommen war, und eben so wenig von verdünnter Schwefelsäure ausgetrieben wurde, herrührt. Wurden diese Gemische aber bis zum Kochen erhitzt, so veränderte das Oxyd sein Ansehen, es ging aus dem Weissen in gelbe glänzende Blättchen über, und war nun reines Bleioxyd. Er fand, dass das bei einem grossen Ueberschuss von Kali in der Kälte erhaltene Oxyd durchaus nicht frei von Säure war, in der Wärme aber, auch bei einem geringen Ueberschuss von Kali, frei von Säure wurde. Daraus folgt also, dass ein Bleioxydhydrat nicht existirt. Wenn das feinschuppige Oxyd mit Wasserstoff in einer Temperatur, bei der das Blei nicht zusammenschmilzt, reducirt wurde, so blieb das Blei in Gestalt der Blättchen zurück, und konnte in der Luft entzündet werden, wobei es wie Zunder brannte.

Das Blei hat ein Oxyd, welches aus 2 Atomen Blei und 3 Atomen Sauerstoff besteht. Dieses wird erhalten, wenn der aus Bleizucker durch kaustisches Kali erhaltene und wohl ausgewaschene Niederschlag in Kali aufgelöst, und diese Lösung mit kaltem, kalkfreiem chlorigsauern Kali oder Natron vermischt wird. Nach einer Weile beginnt ein gelbes, allmählig röthlich werdendes Oxyd niederzufallen. Nach dem Waschen ist es ein feines, nicht krystallinisches, rothgelbes Pulver, welches hartnäckig hygroskopisches Wasser zurückhält. Oxalsäure und Ameisensäure werden davon mit Entwicklung von Kohlensäuregas zersetzt, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure scheiden Superoxyd daraus ab, concentrirte Chlorwasserstoffsäure bildet damit für einen Augenblick ein lösliches gelbes Chlorid, welches

Bleisuperoxyd.

bald darauf in Chlorblei und Chlorgas zersetzt wird. Es enthält 96,54 Procent Bleioxyd und 3,46 Procent Sauerstoff =  $\text{Pb}$ . Die Mennige ist =  $\text{Pb} + \text{P}$ , enthält also 1 Atom Oxyd und 1 Atom Superoxydul.

Nickeloxydul.

Erdmann \*) hat durch weitere Versuche das bestätigt, was wohl auch schon vorher für wahrscheinlich gehalten wurde, dass nämlich Bucholz's erbsengelbes Nickeloxydul, welches aus sublimirtem Chlornickel durch Alkali erhalten werden sollte, nicht existirt, sondern wahrscheinlich ein Gemenge gewesen ist von wirklichem Oxyd mit unzersetztem Chlornickel, welches im sublimirten Zustande der Wirkung des Alkali's so widersteht, dass mehrere Monate zu seiner völligen Zersetzung vergehen, wenn diese nicht durch Wärme unterstützt wird.

Eisen.  
Veränderter  
elektrochemischer  
Zustand desselben  
durch  
den Einfluss  
von Salpetersäure.

Schönbein \*\*) hat in einer Reihe von kleineren Abhandlungen seine Erfahrungen über den veränderten Zustand, in welchen das Eisen sowohl durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure als auch unter anderen von ihm entdeckten Umständen versetzt wird, mitgetheilt.

Die Hauptsumme von Schönbein's Versuchen kann in Folgendem zusammengefasst werden: Eisenspäne, mit höchst concentrirter Salpetersäure von 1,5 übergossen, so dass sie davon bedeckt sind, werden von der Säure nicht angegriffen, wohl aber, wenn man sie mit verdünnter Salpetersäure übergiesst oder mit so wenig Salpe-

\*) Journ. für prakt. Chemie VII, 249.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII, 390, 590. XXXVIII, 444, 492. XXXIX, 122.

tersäure, dass sie davon nur befeuchtet werden. Dumas erklärt diese Erfahrung durch die Annahme, dass die Bestandtheile der concentrirten Säure mit grösserer Kraft zusammengehalten würden, als die der verdünnten, daher die Zersetzung nicht eher vorgehe, als bis die Säure verdünnt wird. Wäre dieses richtig, so dürften die Eisenspäne von der Säure nicht angegriffen werden, wenn sie damit bloß befeuchtet sind, und die Säure müsste sie auflösen, wenn dieselbe nachher verdünnt wird; aber dieses geschieht nicht, wie Schönbein nun gezeigt hat, und wie bereits aus älteren Versuchen bekannt war. Braconnot nimmt an, dass die Unlöslichkeit des salpetersauren Salzes in concentrirter Salpetersäure die Ursache sei, in derselben Art, wie z. B. Blei zwar in Salpetersäure, aber nicht in einem Gemische von Salpetersäure mit Schwefelsäure löslich ist. Dass jedoch auch diese Erklärung nicht die richtige ist, erweist sich aus dem eben Angeführten, dass ein Zusatz von Wasser der Säure nicht das Vermögen ertheilt, das Eisen, welches mit der concentrirten Säure übergossen gewesen ist, aufzulösen. Die richtige Erklärung ist, dass das Eisen durch die Berührung mit der concentrirten Säure in einen veränderten Zustand geräth, der bis jetzt noch ein Räthsel ist, zu dessen Lösung aber Versuche auf dem Wege, welchen Schönbein eingeschlagen hat, führen werden. Diesen Zustand, worin er auch bestehen mag, nennt er den *passiven* Zustand des Eisens, als Gegensatz von dem *activen*, oder dem Zustand, in welchem das Eisen von einer Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht angegriffen wird. Der passive Zustand des Eisens aus-

sert sich im Uebrigen durch Folgendes: aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd fällt es das Kupfer nicht; mit Platin oder Silber bildet es kein wirksames hydroelektrisches Paar; in diesem Zustand als Entlader der elektrischen Säule durch Flüssigkeiten angewendet, entwickelt es Sauerstoffgas und oxydirt sich nicht; und überhaupt kann gesagt werden, dass das Eisen zur Natur eines edlen Metalls übergegangen sei, und es wäre von grosser technischer Wichtigkeit, wenn man Massen von Eisen diesen Zustand in der Art beibringen könnte, dass er beständig bliebe, gleich der magnetischen Polarität im Stahl. Dieses ist jedoch nicht der Fall, wenigstens gegenwärtig noch nicht.

Nach Schönbein kann der passive Zustand auf folgende Arten hervorgebracht werden:

1) Durch Glühen und Anlaufen. Dabei ist es nicht bloss das Glühen, welches wirkt, denn geschieht das Glühen in Wasserstoffgas, und man lässt das Eisen darin erkalten, so ist es activ. Wird ein Eisendraht von beliebiger Länge (Schönbein nahm einen 50 Fuss langen) an dem einen Ende geglüht, so dass er anläuft, und mit dem andern Ende in eine Säure von 1,35 specif. Gewicht getaucht, die anderes Eisen mit Leichtigkeit angreift, so wird er bei keiner Temperatur unter  $+70^{\circ}$  angegriffen. Gegen  $+80^{\circ}$  aber geht das Eisen in den activen Zustand über. Der ganze Eisendraht ist von diesem Augenblick an passiv, so dass, wenn man das andere Ende, oder den ganzen Draht zusammengewickelt in die Säure legt, er nicht angegriffen wird. Wird dagegen das ungeglühete Ende zuerst in die Säure getaucht,

so ist es noch activ; so dass also erst das Eintauchen des geglüheten Endes in die Säure den passiven Zustand hervorbringt. Nachdem dieser einmal hervorgebracht ist, geht ein, um das ungeglühete Ende fest umgewundener activer Eisendraht ebenfalls in den passiven Zustand über. Die Verbindung zwischen beiden Eisendrähten kann durch ein Stück Platin bewerkstelligt werden, und dennoch bleiben beide passiv. Bei allem diesem ist es jedoch nöthig, dass das geglühete Ende in der Säure bleibe, denn wird es früher herausgenommen, bevor man den angebundenen Eisendraht in die Säure taucht, so findet man den letzteren activ. Wird ein activer Eisendraht unter leiser Berührung gegen den passiven in die Säure geschoben, so wird der vorher active passiv.

2) Wird ein passiver Eisendraht fest um einen Platindraht gewunden, und dieser zuerst in die Säure getaucht und darauf der Eisendraht, so wird das Eisen passiv. Taucht man einen Eisendraht ein paar Linien tief in eine Platinlösung, oder befestigt man daran ein Stückchen Goldblatt, taucht darauf dieses Ende zuerst in die Säure, und das andere hernach, so ist der Eisendraht seiner ganzen Länge nach passiv.

3) Wird ein activer Eisendraht mit dem einen Ende zuerst in eine Salpetersäure von 1,5 specif. Gew. und hierauf, ohne dass er abgespült oder abgetrocknet wird, in eine Säure von 1,35 spec. Gew. getaucht, so ist er passiv, und kann seiner ganzen Länge nach in die Säure gelegt werden, ohne dass er angegriffen wird. Wird aber die stär-



kere Säure vorher abgespült oder abgetrocknet, so findet man ihn activ.

Die Salpetersäure, womit diese Versuche gemacht werden, braucht nicht so stark zu sein, wie 1,35; sie kann noch schwächer sein, bis zu welchem Grade aber, ist durch Versuche noch nicht bestimmt. Eine Säure von 1,5 spec. Gew., die mit 15 Theilen Wasser und darüber verdünnt wird, greift das Eisen an, es mag am Ende gegläht oder mit Platin oder Gold überzogen sein, und nimmt also an der Hervorbringung eines passiven Zustandes keinen Theil.

4) Taucht man einen activen Eisendraht in Salpetersäure von 1,35 spec. Gew., so wird er heftig angegriffen; wird er aber nach einer secondslangen Einwirkung herausgenommen, einige Augenblicke in der Luft gehalten und von Neuem in die Säure getaucht, so ist die Einwirkung schwächer, und wiederholt man das Eintauchen und Herausnehmen noch 3 bis 4 mal, so ist der Draht ganz passiv geworden. Man hat angegeben, dass das Eisen durch einige Augenblicke lange Einwirkung von flüssigem kaustischen Ammoniak auch passiv werden sollte. Dies scheint Schönbein nicht versucht zu haben.

5) Setzt man einen activen Eisendraht einige Augenblicke in Berührung mit dem positiven Pol der elektrischen Säule, so ist er passiv, und wird er hierauf als Leiter von diesem Pol zur Zersetzung der Salpetersäure, von irgend einem Verdünnungsgrade, oder Auflösungen anderer Säuren in Wasser, die bereits in leitender Verbindung mit dem Pole sich befinden, angewendet, so entwickelt er Sauerstoffgas; wozu aber erfor-

derlich ist, dass er vorher allein erst den  $+$  Pol berührt hat, und hierauf durch Einführung in die Flüssigkeit, wie man zu sagen pflegt, die Kette schliesst. Kommt er einen Augenblick in Berührung mit dem — Auslader, und dient dem elektrischen Strom unmittelbar zum Durchgang, so ist der passive Zustand aufgehoben, wenn sie wieder getrennt werden; kann aber auf dieselbe Weise, wie zum ersten Male, von Neuem wieder hervorgerufen werden; so wie er auch durch abwechselndes Eintauchen und Herausnehmen wiederkehrt, wenn Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. die Flüssigkeit ist, die von der Säule zersetzt wird. Schönbein hat ferner gefunden, dass der Eisendraht bei der Ausladung der Säule durch eine alkalische Flüssigkeit stets Sauerstoffgas entwickelt und sich in passivem Zustande befindet, in welcher Ordnung er auch in die Flüssigkeit eingesetzt wird; dass er dagegen, wenn auch vorher passiv, durch Berührung mit dem  $+$  Pole in einer Lösung von Kochsalz oder anderen Haloidsalzen activ wird.

Dieses Verhalten des Eisens bei Berührung mit den ungleichen Polen der Säule ist einer von den Kapital-Versuchen in dieser Reihe von interessanten Forschungen, und darin liegt der Keim zur klareren Entwicklung vieler Ansichten über viele unausgemittelte Verhältnisse der Elektrizität. Schönbein hat indessen nicht versucht, von dem Angeführten eine andere Erklärung zu geben, als die früher angenommene Meinung, dass das beobachtete Phänomen elektrischer Natur sei. Bevor ich den Bericht über die übrigen Versuche Schönbein's fortsetze, will ich an-

führen, was mir daraus zu folgen scheint, we jeder Bericht von Thatsachen leichter fasslich wird, wenn er einen Verbindungsfaden hat, durch welchen man sich, mit Recht oder Unrecht, da eine aus dem anderen herleiten zu können glaubt.

Wir haben schon längst diese Veränderung in dem Zustande des Eisens, für eine vorübergehende Veränderung in dem elektrochemischen Zustande des Metalls gehalten, wodurch es von dem elektropositiven Zustande, in welchem es sich gewöhnlich befindet und welchen wir hier den activen nennen, zu einem elektronegativen übergeht. Wir zogen diesen Schluss aus dem Aufhören der Verwandtschaften des Eisens und dem Aufhören seines Vermögen, mit anderen elektronegativen Metallen den hydroelektrischen Strom hervorzubringen. Hier wird dieses Verhalten deutlich dargelegt. Das positive Polende der elektrischen Säule kann als ein elektropositives Metall par Excellence betrachtet werden; mit diesem muss das Eisen, wie jedes andere Metall, elektronegativ werden. Der Unterschied liegt nur darin, dass das Eisen das Vermögen besitzt, den neuen Zustand in einem höheren Grade zu behalten, als andere Metalle, gleichwie es das Vermögen besitzt, die magnetische Polarität unter gewissen Umständen fest zu halten. In diesem neuen Zustande verbindet es sich nicht mehr mit dem Sauerstoff der Flüssigkeit, wovon es berührt wird, sondern dieser wird durch den elektrischen Strom gasförmig ausgetrieben, und das Eisen ist so zu sagen ein anderes Metall geworden. Es ist ganz dasselbe, als wenn Metalle in hydroelektrischen Paaren, z. B. Zink und Silber, umgekehrt in eine kräftige

elektrische Säule gelegt werden; das Silber wird oxydirt und das Zink entwickelt Wasserstoffgas, und dieser Zustand dauert, nach Versuchen von Marianini, De la Rive, u.a., noch eine Weile fort, nachdem die Metalle herausgenommen worden sind, so dass, wenn wir Marianini's Angabe vertrauen dürfen, das Zink mit dem Silber im ersten Augenblicke nach der Anwendung als hydroelektrisches Paar, einen schwachen elektrischen Strom gibt in entgegengesetzter Richtung mit dem, welcher unter gewöhnlichen Verhältnissen Statt findet. Hiernach scheint es, dass eine solche Veränderung in der elektrochemischen Natur der Metalle eine allgemeine Eigenschaft derselben sei, und dass es eigentlich nur die längere Fortdauer beim Eisen ist, die uns auffällt. Dieser Umstand zeigt nun die Ursache des vorher unerklärlichen Verhaltens, dass Eisendrähte, als positive Leiter in der elektrischen Säule, bisweilen oxydirt werden, bisweilen aber Sauerstoffgas entwickeln, wie bereits Hisinger und ich bei unseren Versuchen über die zersetzende Einwirkung der elektrischen Säule auf Säuren und Salze beobachtet haben. (Gilbert's Ann. XXVII, 270.) Schönbein's angeführte Versuche enthalten ausserdem einen ferneren Beweis für die, ausser von mehreren Aelteren, zuletzt von De la Rive und Faraday wahrscheinlich gemachte Meinung; dass in den hydroelektrischen Erscheinungen nicht ein einziger Strom seinen Kreisgang durch das Ganze mache, sondern von einer begrenzten Polarität zwischen den Metallen und der Flüssigkeit gefolgt sei, indem durch die Beweglichkeit und Umsetzung der Bestandtheile der letzteren eine Aus-

ladung in den Berührungs-Flächen entsteht, wovon die Elektrizität in den Metallen, zur Hervorbringung neuer Polaritäten in denselben, in beständiger Bewegung erhalten wird. Dadurch sehen wir die Hindernisse ein, welche entstehen, wenn die Flüssigkeit in mehreren Lagen abwechselt mit einem einzigen Metall, worin nur die Polarität der Flüssigkeit wirken muss ohne Unterstützung von Contact zwischen zwei Metallen, die selbst durch diese in der erforderlichen Richtung polarisch werden. Hierbei trifft jedoch der besondere Umstand ein, dass der Eisendraht, welcher in dem vorhergehenden Versuche Sauerstoffgas entwickelte, beständig der positive Polpunkt gegen die Flüssigkeit ist, und dessen ungeachtet seinen erlangten neuen Zustand behält; dagegen aber von dem Augenblick an, in welchem er den entgegengesetzten Leiter vom — Pol berührt, wobei er die Rolle wechselt und ein integrierender Theil der Metalle wird, die die Polarität mit den zwei äussersten Polpaaren auswechseln und von  $\pm E$  in entgegengesetzten Richtungen durchfahren werden, die neu erhaltene elektrochemische Beschaffenheit verliert. Die Eigenschaft des Eisens, bei der Ausladung der elektrischen Säule durch Alkalien Sauerstoffgas zu entwickeln, wenn es der Leiter vom positiven Pole ist, zeigt, dass das positiv elektrische Alkali das Vermögen besitzt, das Eisen in den elektronegativen oder passiven Zustand zu versetzen, gleichwie das Aufhören des zuvor hervorgebrachten passiven Zustandes bei der Zersetzung des Kochsalzes, u. s. w., zeigt, dass Chlor und Salzbilder, welche ausgezeichnet elektronegativ sind, ihn zerstören, was vielleicht auch mit

den Sauerstoff der Fall sein würde, wenn er wie diese, in der Flüssigkeit bleiben könnte.

Wir kommen nun wieder auf Schönbein's übrige Versuche zurück; sie betreffen das Aufheben des hervorgebrachten Zustandes, und sind nicht weniger interessant, als die vorhergehenden. Dass dieser Zustand allmählig von selbst aufhört, ist aus älteren Versuchen bekannt; von Schönbein scheinen darüber keine Versuche angestellt zu sein, die von ihm angeführten betreffen nur die Zustands-Veränderung unter Umständen, die zu seiner Unterhaltung beitragen.

Der negative Zustand im Eisen hat, nach der ungleichen Art, auf welche er erregt worden ist, ungleiche Beständigkeit. So erhält er sich am besten an einem Eisendraht, dessen Ende entweder abwechselnd eingetaucht und herausgenommen, vor dem Eintauchen gegläht, oder mit Platin oder Gold überzogen worden ist, weniger gut an einem Eisendraht, der durch Berührung mit diesem passiv geworden ist, welche Schönbein der Kürze wegen, secundäre passive Drähte nennt. Die ersteren verlieren, so lange sie in Berührung mit der Säure sind, ihren früheren passiven Zustand nicht eher, als bis die Säure nahe bis zu ihrem Kochpuncte erhitzt worden ist, wobei er aufhört, ohne wiederzukehren, so dass das Eisen fortfährt aufgelöst zu werden. Die letzteren aber können auf folgende Arten activ gemacht werden:

1) Wenn man einen Theil des Drahts, welcher sich ausserhalb der Säure befindet, heftig erschüttelt.

2) Wenn zwei passive Drähte, die in dersel-

ben Säure stehen, in der obersten Fläche der Säure mit einander in Berührung kommen. Im Augenblick fangen sie an, aufgelöst zu werden.

3) Wenn ein anderer, entweder activer Eisendraht, oder ein Draht von Kupfer, Zinn, Zink u. s. w., welcher im Begriff steht, von der Säure aufgelöst zu werden, einen secundär passiven Draht ausserhalb der Säure berührt.

4) Wenn der passive Draht entweder innerhalb oder ausserhalb der Säure von einem anderen Metalldraht, der in Begriff steht aufgelöst zu werden, berührt wird. Diese Versuche scheinen einen Einwurf gegen die elektrische Ansicht zu enthalten, womit die Erscheinungen im Vorhergehenden erklärt wurden; denn das Metall, welches in der Flüssigkeit gelöst wird, wird gegen diese positiv, und das vorher negative Eisen müsste dann um so viel mehr positiv werden, als es dadurch ein hydroelektrisches Paar, von einem positiv und einem negativ elektrischen Metall, und einer sehr activen Flüssigkeit bildet. Aber auch zur Erklärung dieses scheinbaren Widerspruchs enthalten Schönbein's Versuche den Schlüssel im folgenden Versuche. Wird ein activer Eisendraht in Gestalt eines U gebogen, und in der Biegung, in leitender Verbindung, ein Platindraht befestigt, so wird dieser gebogene Eisendraht zufolge den vorhin unter 2. angeführten Umstände, die die Passivität einleiten, negativ elektrisch, wie das Platin, sobald dieses zuerst und dann der Eisendraht in die Säure getaucht wird. Hier haben wir dasselbe Verhalten von einem natürlich elektropositiven Metall, einem elektronegativen Metall und einer activen Flüssigkeit, worin jedoch der

Eisendraht gleichwohl, trotz seiner primitiven Anlage, den negativen Zustand des Platins annimmt und behält, gleichwie im Vorhergehenden ein secundär negativer Eisendraht, von einem gegen die Flüssigkeit positiven Draht von Eisen oder einem anderen Metall berührt, sogleich den positiven Character von diesem annimmt. Berührt man dann, nachdem der U förmige Draht in die Säure eingesetzt ist, den einen Schenkel desselben in der Säure (ausserhalb derselben wirkt er nicht) mit einem in die Säure gestellten activen, d. h. mit einem gegen die Säure positiven, Draht; so wird der berührte Schenkel activ, d. h. er erhält den elektrischen Zustand des berührenden Metalls, und wird aufgelöst; der andere Schenkel aber behält den elektrischen Zustand des Platins, so lange er in der Säure bleibt. Wird der Platindraht aus der Säure genommen oder von dem Eisen getrennt, so nimmt der ganze Eisendraht den elektrischen Zustand des activen Drahts an, und wird aufgelöst. Schönbein führt ferner folgende schöne Thatsache an: Taucht man einen U förmig gebogenen Eisendraht mit beiden Enden in Salpetersäure, und zieht ihn 5 bis 6 mal, oder bis er völlig passiv geworden und beim Eintauchen in die Säure nicht mehr angegriffen wird, abwechselnd heraus, und berührt ihn dann in der Säure einen Augenblick mit einem activen Draht, so kommt er in den activen Zustand; aber dieser Zustand kommt nicht sogleich auf einmal. Man sieht eine heftige Einwirkung der Säure, die ungefähr eine Secunde dauert und von einer wolkigen Masse von Bläschen, die vom Draht abgestossen werden, begleitet ist, dann eben so lange Zeit aufhört und



wiederkehrt, gewöhnlich in immer kürzeren Zwischenräumen, bis er am Ende in einen ununterbrochenen activen Zustand übergeht. Stellt man den Versuch mit mehreren, in derselben Flüssigkeit stehenden Drähten an, so zeigt sich daran das Phänomen eben so, aber nicht in denselben Zeitmomenten; gibt man aber allen einen gemeinschaftlichen elektrisch leitenden Berührungspunct, so erfolgen die Intermissionen bei allen in demselben Augenblick. Bisweilen geschieht es, dass diese Intermissionen mit dem Uebergang zur völligen Passivität endigen. Schönbein hat keine Erklärung dieses Phänomens versucht. Sie scheint mir jedoch in der elektrischen Ansicht, und in Verbindung mit dem beobachteten Verhalten der Biegung des Eisens gegeben zu sein, den elektrischen Zustand des Metalls anzunehmen, wovon es berührt wird. Wenn nicht die ganze Masse querdurch auf ein Mal activ wird, wie es bei einer fortdauernden Berührung mit dem activen Metall der Fall sein sollte, sondern nur ein Theil, dessen Grösse von der verschiedenen Dauer der Berührung und der verschiedenen positiven Intensität des positiven Metalls bestimmt wird, so bleibt ein Conflict zwischen dem, was das noch übrig bleibende Passive von seinem Zustand, sowie das Active von dem seinigen mitzuthellen hat, begleitet von elektrischen Strömen in dem Eisendraht, welche die Oberfläche in kurzen Zwischenräumen abwechselnd passiv und activ machen, bis einer von beiden Zuständen die Oberhand gewonnen hat. Wenn diese Art zu sehen richtig ist, so muss es durch Anwendung eines ungleichen determinirten Zustandes von Passivität bei dem einen Draht,

und durch einen verschiedenen Grad von Activität gegen die Säure bei dem anderen, unter Berücksichtigung der verschieden langen Dauer der Berührung unter sich, nach Belieben im Voraus bestimmt werden können, ob der berührte Draht am Ende activ bleiben oder zu einem passiven zurückgehen soll. Die Intermissionen gehen immer von der Oberfläche der Säure aus, also von dem Stück Metall, welches von der Tendenz der Säure, den Eisendraht positiv zu machen, nicht afficirt ist, und dieses, in Verbindung mit der Beobachtung, dass mehrere mit einander in leitende Berührung gesetzte Drähte die Intermissionen gleichzeitig bekommen, zeigt, dass es auf elektrischen Strömen innerhalb des Metalls beruht. Bei erhöhter Temperatur und vermehrter Verdünnung der Säure werden diese Intermissionen immer weniger bemerkbar, aus dem Grunde, weil unter diesen Umständen die Säure selbst dazu beiträgt, den Zustand des Eisens aus dem passiven in den activen umzukehren.

Andere Erklärungen dieser Phänomene sind von Faraday\*) und Mousson\*\*) aufgestellt worden. Faraday, welcher Schönbein's Versuche wiederholt und richtig befunden, so wie auch Verschiedenes von Interesse hinzugefügt hat, wiewohl das Meiste davon bereits schon von Wetzlar und Herschel wahrgenommen worden war, scheint die beobachteten Erscheinungen von einem Ueberzug von Eisenoxyduloxyd auf der Oberfläche des Metalls herzuleiten, wodurch die Einwirkung der

\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 57, 122.

\*\*) Poggenf. Ann. XXXIX, 330.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

sich aber später zeigte, dass sie zu einem falschen Resultat führt, weil dabei ausser Kohle noch viel Anderes ungelöst bleibt. Vogel fand, dass bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Stahlschwefligsaures und unterschwefligsaures Eisenoxydul, aber auch Schwefelwasserstoffgas gebildet werden, welches letztere jedoch nicht entwickelt, sondern von der schwefligen Säure zersetzt wird, wobei Schwefel niederfällt, in welcher Periode die Flüssigkeit mit Bleisalzen einen schwarzen Niederschlag gibt; wenn die Wirkung beendet ist, und der Stahl im Ueberschuss vorhanden gewesen war, so besteht das Ungelöste aus dem Kohlenstoff des Eisens, aus freiem Schwefel und kleinen weissen Krystallen, die basisches unterschwefligsaures Eisenoxydul sind, die von flüssiger, schwefliger Säure nicht aufgelöst werden.

Schwefeleisen im Maximum, künstlich hervorgebracht.

Wöhler \*) hat gezeigt, dass Schwefeleisen in maximum leicht auf eine ähnliche Weise, wie das Musivgold, künstlich hervorgebracht werden kann. Man vermischt Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak, erhitzt das Gemenge in einem Glaskolben bis zu einer Temperatur, die kaum höher ist, als zur Sublimation des Salmiaks erfordert wird. Nach dem Erkalten wird die Masse geschlämmt, wobei das Schwefeleisen in kleinen messinggelben Würfeln zurückbleibt.

Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff in den Hohöfen.

Le Play \*\*) hat uns mit einer ganz neuen Theorie über die Bildung des Roheisens in den Hohöfen beschenkt. Der Zweck des Hohofens ist, Kohlenoxydgas hervorzubringen. In dieser At-

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 238.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 297.

mosphäre von Kohlenoxydgas wird das Eisenerz zu metallischem Eisen reducirt, während das Kohlenoxyd zu Kohlensäure wird, wie es Sefström schon längst bewiesen hat, und darauf reducirt das Eisen selbst eine andere Portion Kohlenoxyd zu Kohlensäure auf die Weise, dass das Eisen die Hälfte des Kohlenstoffs aus dem Kohlenoxydgase aufnimmt und sich in Roheisen verwandelt. Die neugebildete Kohlensäure wird durch die brennenden Kohlen in Kohlenoxyd verwandelt, und auf diese Weise trägt sie den Kohlenstoff überall herum, wo es nöthig ist. Versuche hierüber sollen gemeinschaftlich von Le Play und Laurent angestellt werden. Ein Anfang der Resultate ist im Voraus publicirt worden, und lautet so: „L'oxide de carbone réduit tous les composés et carbure tous les métaux, qui peuvent être réduits et carbonés par cémentation.“

Marchand\*) hat ein Suboxyd vom Cadmium entdeckt. Es wird erhalten, wenn man oxalsaureres Cadmiumoxyd in einer Retorte bei der Hitze des schmelzenden Bleis erhitzt. Dabei werden Wasser, Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas entwickelt, und in der Retorte bleibt das Suboxyd zurück. Es ist grün, wie Chromoxyd; bei stärkerer Erhitzung in der Luft entzündet es sich mit Feuererscheinung, scheint aber dabei auch gleichzeitig in Metall und Oxyd zersetzt zu werden, weil der Rückstand ein, zusammengeschmolzenes Gemenge von metallischem Cadmium und Cadmiumoxyd ist. Von Säuren wird es in Oxyd und Metall zersetzt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure

Suboxyd von  
Cadmium.

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 146.

wurden aus 2,6825 Grammen Suboxyd 2,847 Grammen Oxyd erhalten; hiernach besteht des Suboxyd aus 93,3 Cadmium und 6,7 Sauerstoff = Cd.

Salze.  
Decrepitation  
derselben.

Baudrimont \*) hat Ideen über die Decrepitation der Salze mitgetheilt. Alle diese Salze sind spaltbar, z. B. schwefelsaures Kali, Kochsalz, Flussspath, und enthalten kein Wasser; andere enthalten wirklich Wasser, z. B. essigsaures Kupferoxyd. Die Decrepitation besteht nicht in einer durch das eingeschlossene Wasser verursachten Zersprengung, sondern sie beruht auf einem Zerspringen durch schnelle Erhitzung, gleichwie das Glas dadurch zerspringt; aber hier zerspringen die Krystalle nach den Spaltungsflächen; das Phänomen ist also von derselben Natur, wie das Zerspringen des Glases. Es ist gewiss möglich, dass ein Krystall durch rasche Erhitzung zerspringen kann; wenn aber Baudrimont vor der Mittheilung seines Resultats versucht hätte, einige wohl getrocknete Salze in einem, an dem einen Ende zugeblasenen Glasrohr zu decrepitiren, so hätte es sich bald gezeigt, ob die Decrepitation dieser Krystalle von Wasser abhängig sei oder nicht. Trocknet man einen Kochsalzkrystall in warmer Luft, und erhitzt ihn dann gelinde in einem Glasrohr, so wird vor der Decrepitation kein Wasser verdichtet; sobald aber die Decrepitation anfängt, so beschlagen die Wände des Glasrohrs, etwas von der erhitzten Stelle entfernt, mit Wasser. Die Natur antwortet immer auf unsere Fragen, wenn wir richtig zu fragen verstehen. Aber warum fragt man nicht?

\*) Journ. de Pharm. XXII, 337.

**Persoz** \*) hat über die Löslichkeit der Salze in Wasser Ideen mitgetheilt, im Zusammenhang mit den theoretischen Speculationen über den Molecular-Zustand der Körper, welche im Vorhergehenden angeführt worden sind. Die Löslichkeit der Salze beruht auf einer chemischen Verbindung; diese Verbindung ist ungefähr von derselben Natur, wie die Verbindungen der Salze unter sich, wobei das eine Salz die Rolle einer Basis oder eines elektropositiven Körpers gegen das andere, als Säure oder elektronegativen Körper, spielt. Das Wasser ist gegen die, welche basische Natur annehmen können, Säure, und gegen die Basis, welche die Rolle einer Säure spielen können. Mit einer absoluten Neutralität in dieser Hinsicht müsste eine absolute Unlöslichkeit verbunden sein. Diese Ansichten scheinen mir wenig begründet. Die Art der Verbindung zwischen einem Körper, der gelöst wird, und der Flüssigkeit, worin er gelöst wird, ist offenbar von anderer Natur, als was wir eigentlich chemische Verbindung nennen. Wäre **Persoz's** Idee in der Natur begründet, so würde man eine Ursache der verschiedenen Löslichkeit der schwefelsauren Salze von Baryterde, Kalkerde, Talkerde, Kali und Natron in Wasser einsehen. Schwefelsaures Kali hat grössere Neigung, als Basis Doppelsalze zu bilden, wie schwefelsaure Talkerde, und ist dennoch viel schwerer löslich als die letztere. Cyansilber ist ganz unlöslich, hat aber grosse Neigung, in der Eigenschaft einer Säure oder eines elektronegativen Körpers sich mit Cyanka-

---

\*) Ann. de Ch. et de Ph. LXIII, 273.

Isomorphe  
Salze und  
neue saure  
Salze.

lium zu verbinden. Persoz hat Vieles angeführt, was mit seiner Idee übereinstimmt. Man kann noch mehr auffinden, was sich nicht damit in Einklang bringen lässt.

Mitscherlich \*) hat gezeigt, dass die neutralen oxalsauren Doppelsalze von Chromoxyd, Eisenoxyd und Thonerde mit Kali und Ammoniak, alle 6 isomorph sind. Die drei Doppelsalze, welche mit Natron gebildet werden, sind nicht mit diesen, aber unter sich isomorph. Ihr Wassergehalt ist auch von dem der vorhergehenden verschieden.

Er hat ferner die sauren Salze der Schwefelsäure mit Kali, Natron und Ammoniak genauer studirt. Wir betrachteten sie als zweifach-schwefelsaure Salze, bis Phillips vor einigen Jahren ein saures Kalisalz kennen lehrte, welches weniger Säure enthält. Mitscherlich hat gefunden, dass solche auch mit Natron und Ammoniak hervorgebracht werden, aber von anderer Zusammensetzung. Wir kennen also zwei saure Kalisalze, nämlich  $\text{K}\ddot{\text{S}} + \text{H}\ddot{\text{S}}$  und  $4\text{K}\ddot{\text{S}} + \text{H}\ddot{\text{S}}$ , zwei Natronsalze  $= \text{Na}\ddot{\text{S}} + \text{H}\ddot{\text{S}}$  und  $3\text{Na}\ddot{\text{S}} + \text{H}\ddot{\text{S}}$ . Die Ammoniaksalze sind mit den Natronsalzen ganz gleich zusammengesetzt, die Formel des weniger sauren ist also  $3\text{N}\text{H}^+\ddot{\text{S}} + \text{H}\ddot{\text{S}}$ . Die Mangansäure bildet ein mit diesem Ammoniaksalze isomorphes und gleich zusammengesetztes saures Salz  $= 3\text{K}\ddot{\text{Mn}} + \text{H}\ddot{\text{Mn}}$ ; die Bereitung dieses Salzes ist noch nicht angegeben. Zweifach schwefelsaures und zweifach selensaures Kali haben gleiche Krystallform

\*) Poggend. Ann. XXXIX, 196.

und sind mit Schwefel isomorph. Das zweifach schwefelsaure Kali, nach dem Schmelzen krystallisiert, hat eine andere Form (aber auch einen anderen Wassergehalt). Das saure chromsaure Kali enthält bekanntlich kein Wasser, und ist ein wirkliches zweifach-chromsaures Salz und nicht ein Doppelsalz von Wasser und Kali. Löst man chromsaures Kali in Salpetersäure, und verdunstet die Lösung zur Krystallisation, so schießt ein neues saures Salz an, welches ein dreifach chromsaures ist =  $\text{K Cr}^3$ .

Bekanntlich krystallisiren alle drei schwefelsauren Doppelsalze der Thonerde mit Kali, Natron und Ammoniak in Octaëdern, ungeachtet die Verbindungen des Natrons nicht mit denen des Kali's und Ammoniumoxyds isomorph sind. Hierzu fand Mitscherlich einen Anhalt in dem Umstande, dass z. B. Analzim und Leuzit, die mit einander isomorph sind, dieselbe Verbindung von Kieselsäure, Thonerde und Alkali enthalten, nur dass im Leuzit Kali und kein Wasser, im Analzim aber Natron mit 2 Atomen Wasser enthalten ist, und bei einem über den Wassergehalt des Natron-Alauns angestellten Versuch glaubte er in den Krystallen dieses letzteren 2 Atome Wasser mehr gefunden zu haben, als in dem andern. Seitdem die isomorphischen Verhältnisse durch eine so grosse Anzahl von Untersuchungen als wohl begründet angesehen werden können, sind ihre Indicationen von grosser Bedeutung. Inzwischen hat Graham \*), welcher vor einiger Zeit durch seine Ver-

Isomorphie  
des Kali's und  
Natron's im  
Alaun.

\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 26.



suche über die Phosphorsäuren der Lehre von den isomerischen Körpern einen Stoss zu geben dachte, durch einen Versuch über den Krystallwassergehalt im Natron-Alaun auch von den isomorphischen Verhältnissen zu zeigen geglaubt, dass sie, um mich seines eignen Ausdrucks zu bedienen, illusorisch seien. Er hatte Krystalle von dieser Alaunart 5 Monate lang in einer mit einem Korkstöpsel verschlossenen Flasche verwahrt, in der Absicht, davon das Wasser, welches die anhängende Mutterlauge enthalten konnte, abdunsten zu lassen, da dieses Salz beim Trocknen sonst so leicht efflorescirt, wie Glaubersalz. Diese Krystalle hatten zwar eine glatte Oberfläche, hatten aber die Klarheit verloren, die einem frischen Salz eigen ist. Bei dem Versuch, diesen Wassergehalt zu bestimmen, fand er, dass von 100 Theilen wasserfreien Salzes 90,37 Theile Wassers fortgegangen waren. 88,9 Theile Wasser entsprechen 24 Atomen, was der Wassergehalt des gewöhnlichen Kali-Alauns ist. Mehr als einen Versuch hat er nicht angestellt, aber betrachtet diesen als hinreichend zu beweisen, dass die schöne Lehre vom Isomorphismus illusorisch sei. Bei Fragen von so grosser Wichtigkeit kann man nicht genug zu vermeiden streben, peremptorisch zu sein. Graham hatte sein Salz in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt. Entweder war sie gut verschlossen, und dann trocknete das Wasser der Mutterlauge davon nicht weg, oder sie war nicht gut verschlossen, und dann konnte in 5 Monaten viel mehr weggehen. Ein Salz wird nicht unklar davon, dass es trocken wird; Graham's Salz hatte also offenbar mehr

Wasser verloren, und sich in der Oberfläche vielleicht zu einer bestimmten Verbindung mit Wasser verwandelt, die nicht zerfällt. Die Frage über den Wassergehalt dieses Salzes kann also nach diesem Versuche nicht als entschieden angesehen werden.

Im Jahresb. 1835, S. 135 führte ich eine von Peligot entdeckte, neue Verbindungsart zwischen Chromsäure und Chlorüren an. Eine entsprechende und wohl noch interessantere Verbindung ist von Heinrich Rose \*) entdeckt worden, welcher gefunden hat, dass wasserfreie Schwefelsäure nicht allein mit den Chlorüren von Kalium, Natrium und Ammonium verbunden werden kann, sondern auch mit einigen Sauerstoffsalzen. Werden die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in einer abgekühlten Vorlage, die fein pulverisirten trocknen Salmiak enthält, aufgefangen, so werden sie von diesem sogleich absorbiert, ohne dass sich Chlorwasserstoffsäuregas oder etwas anderes Gasförmiges dabei entwickelt, sondern das Pulver verwandelt sich zu einer anfänglich biegsamen, dann aber erhärtenden Masse, die in der Luft nicht raucht, und welche, wenn sie ungesättigte Theile des Pulvers bedeckt, zerrieben und dann vollkommen gesättigt erhalten werden kann. Sie ist nun eine wirkliche Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit Salmiak. Beim gelinden Erhitzen verwandelt sie sich unter Entweichen von Chlorwasserstoffsäuregas in wasserfreies schwefelsaures Ammoniak. Beim stärkeren Erhitzen entstehen die Producte der Zersetzung des

Verbindungen von  
Chlorüren  
mit wasserfreier  
Schwefelsäure.

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 117.

letzteren Salzes. Sie ist nicht eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit wasserfreiem schwefelsauren Ammoniak, 1) weil dieses Salz durchaus kein trocknes Chlorwasserstoffsäuregas absorbiert, und 2) weil man freie Chlorwasserstoffsäure und wasserhaltiges schwefelsaures Ammoniak erhält, wenn das Salz in Wasser aufgelöst wird, ohne dass die dem wasserfreien Salze eigenthümlichen Reactionen (Jahresb. 1836, S. 164) dann noch hervorgebracht werden können. Mit Chlorkalium und Chlornatrium werden ganz gleich beschaffene Verbindungen erhalten, welche, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, freie Chlorwasserstoffsäure bilden, während das Salz als ein saures schwefelsaures Salz aufgelöst wird. Beim Erhitzen liefert das trockne Salz schweflige Säure und Chlorgas, während ein Gemenge von Chlorür und schwefelsaurem Salz zurückbleibt. Die Brom- und Jod-Verbindungen werden schon in der Kälte zersetzt, die Masse wird von freier werdendem Jod braun, und es entweicht Brom in Gasform. Chlorbarium und Kupferchlorid verbinden sich nicht mit wasserfreier Schwefelsäure.

Salpeter dagegen vereinigt sich ohne alle Zeichen einer Zersetzung mit wasserfreier Schwefelsäure, zu einer anfänglich weichen, nachher erhärtenden, schneeweissen Masse. Wasserfreies, schwefelsaures Ammoniak nimmt sie begierig auf. Wasserfreies, schwefelsaures Kali und wasserhaltiges schwefelsaures Ammoniak absorbiren sie auch, aber langsamer und in geringerer Menge. Rose hat dabei nicht die Mengen bestimmt, in welchen die wasserfreie Schwefelsäure mit diesen Salzen in Verbindung tritt.

Diese Thatsachen sind von grosser theoretischer Wichtigkeit. Sie scheinen verschiedene Fragen, wenn nicht ausdrücklich zu beantworten, doch für deren Beantwortung Fingerzeige zu geben. Die z. B., ob der Salmiak aus Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak oder aus dem metallischen Körper Ammonium und Chlor besteht? Die grosse Analogie zwischen Chlorkalium und Salmiak scheint mir in dieser Frage hinreichend sprechend zu sein; ausgezeichnete Chemiker scheinen aber diese Sprache nicht zu billigen, und ziehen die erstere Ansicht als die wahrscheinlichere vor. Betrachten wir das Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure zum Salmiak als eine neue, zur Erlangung einer Antwort gestellte Frage, so wird die Antwort für die Ansicht über chlorwasserstoffsäures Ammoniak verneinend. Die Schwefelsäure im wasserfreien Zustande mit Ammoniak verbunden, kann daraus durch Chlorwasserstoffsäure nicht ausgetrieben werden, und hat also eine grössere Verwandtschaft dazu, als diese. Daraus ist es klar, dass die Chlorwasserstoffsäure, wenn sie in dem Salmiak enthalten wäre, von der wasserfreien Schwefelsäure ausgetrieben werden müsste. Dagegen vereinigt sich die Säure mit dem Salmiak und bildet einen Körper, der in seinem ganzen Verhalten mit den Verbindungen der Säure mit Chlorkalium und Chlornatrium übereinstimmt. Erst, wenn eine höhere Temperatur zersetzend zu wirken anfängt, entstehen Chlorwasserstoffsäure und wasserfreies schwefelsaures Ammoniak. Ich sehe vielleicht schief, aber mir scheint es, als sprächen diese Versuche von Rose mit einer bestimmten Deutlichkeit dafür, dass der

**Salmiak Chlorammonium, und nicht eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak ist.**

Die wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich ohne Abscheidung der Salpetersäure mit Salpeter. Dieses stimmt schlecht mit unseren Begriffen von dem Verhalten der stärksten Säuren zu den stärksten Basen. Man kann sich darüber mehrere Vorstellungen machen, die vielleicht noch als zu frühzeitig erscheinen dürften; da aber die Prüfung solcher Vorstellungen ein richtiger Weg zur Erkennung des Richtigen ist, so darf ich auf Entschuldigung hoffen, wenn ich ein Blatt dieses Berichts theoretischen Speculationen opfere, wären sie auch nur bestimmt, durch die Erfahrung wieder verwerft zu werden.

1) Entweder ist die Salpetersäure im wasserfreien Zustande ein fester Körper, der mit dem schwefelsauren Kali vermischt bleibt, oder 2) giebt es ein saures salpetersaures Kali ohne Wasser, welches mit dem wasserfreien, sauren schwefelsauren Kali vermischt oder verbunden zurückbleibt, oder 3) wird eine Verbindung von schwefelsaurem Kali mit einer Verbindung aus Schwefelsäure oder Salpetersäure gebildet, welche beide sich in wasserfreiem Zustande befinden, oder endlich 4) ist die Schwefelsäure in den schwefelsauren Salzen und in wasserhaltiger Schwefelsäure vielleicht nicht derselbe Körper, wie in der wasserfreien Schwefelsäure. Wäre die Menge von wasserfreier Schwefelsäure, die von einem bestimmten Gewicht salpetersauren Kalis aufgenommen wird, bekannt, so wäre zu entscheiden, welche von den drei ersten Vorstellungen mit diesem Verhalten übereinstimmend sei. Für die Gewiss-

heit der Richtigkeit der Erklärung bliebe dabei immer übrig, darzuthun, dass der hypothetisch angenommene Körper, der nach der Hypothese mit schwefelsaurem Kali verbunden wäre, existire. So wie es jetzt scheinen will, ist die Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit Salpeter ganz von derselben Art, wie die mit Kochsalz. Der Unterschied liegt nur darin, dass das eine ein Sauerstoffsalz und das andere ein Haloidsalz ist; wenn aber dem so ist, so entsteht die Frage, welche die vierte Alternative ausmacht, und der wir einen Augenblick lang Aufmerksamkeit schenken wollen.

Die Sauerstoffsalze kann man bekanntlich auf zweifache Art betrachten, indem man sie sich auch als Haloidsalze vorstellen kann. Diese Ansichten sind zu wohl bekannt, als dass es nöthig wäre, sie hier auszuführen. Die wasserhaltige Schwefelsäure ist dann eine Verbindung von Wasserstoff mit einem Salzbilder, der aus 1 Atom Schwefel und 4 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt ist, und das schwefelsaure Kali besteht aus 1 Atom dieses Salzbuilders und 1 Atom Kalium. Nach dieser Ansicht ist in der wasserhaltigen Schwefelsäure kein Wasser enthalten, es wird gebildet, wenn Kali oder sonst ein Oxyd zugesetzt wird, wobei der Wasserstoff seinen Salzbilder gegen den Sauerstoff des Oxyds vertauscht und sich dessen Metall mit dem Salzbilder vereinigt. Betrachten wir nun diesen Gegenstand aus einem atomistischen Gesichtspuncte, so stellt die Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes ein einfaches Verhältniss dar; 4 Atome Sauerstoff liegen darin nebeneinander (in der Voraussetzung, dass

die Atome Sphären und vielleicht gleich gross sind), und in der Mitte von diesen 4 ruhen auf der einen Seite 1 Atom Schwefel und auf der andern Seite 1 Atom Metall; welches gegen ein anderes ausgetauscht werden kann, in Metallform, wenn das Substituierende ein Metall ist, und in Oxydform, wenn es oxydirt ist und seinen Sauerstoff gegen den Salzbilber austauscht. Ich bin weit entfernt, sagen zu wollen, dass die innere Construction der schwefelsauren Salze so sei; sie kann so sein, vielleicht ist sie anders. Ich bediene mich ihrer nur als eines Beispiels, um zu zeigen, wie die Säure in den schwefelsauren Salzen von anderer Natur sein könne, als wasserfreie Schwefelsäure. In dieser letzteren ist das Verhältniss mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit ein anderes. Darin entspricht 1 Atom Schwefel nicht mehr 4 Atomen Sauerstoff, sondern 3 Atomen. Sie bildet dann ein Tetraëder. Ein Atom Metall, auf die andere Seite der triangulären Ebene gelegt, die von den Sauerstoffatomen gebildet wird, gibt ebenfalls ein Salz, aber dieses Salz ist, nach unserer gegenwärtigen Art zu sehen, ein schwefligsaures Salz, und die wasserfreie Schwefelsäure ist also der Salzbilder der schwefligsauren Salze. Vielleicht wendet man ein, dass dann Metalle und wasserfreie Schwefelsäure direct schwefligsaure Salze bilden müssten. Darauf kann geantwortet werden, dass darüber die Erfahrung nichts gelehrt hat, und noch mehr, dass bei diesen Verbindungen mit wasserfreier Schwefelsäure die Temperatur gewöhnlich so hoch steigt, dass kein schwefligsaures Salz darin seine Zusammensetzung behält, sondern dass nur bestän-

digere Verbindungen gebildet werden. Aber mag es sich hiermit verhalten, wie es wolle, so scheint doch daraus zu folgen, dass zwischen einer wasserhaltigen und einer wasserfreien Säure ein Unterschied von anderer Art sein könne, als der, den wir in der blossen Abwesenheit von Wasser oder einem anderen oxydirten Körper beruhend annehmen, und dass also auch die wasserfreie Schwefelsäure etwas Anderes sein könne, als der saure Körper in der wasserhaltigen Schwefelsäure. Daraus ist auch zu verstehen, dass die wasserfreie Säure nicht auf Lackmus reagirt; dass sie, wie Rose bei den nun angeführten Versuchen fand, sich nicht mit kaustischer Kalkerde verbindet, wenn man sie dampfförmig darüber leitet, sondern darauf krystallisirt, sich also damit in unmittelbare Berührung setzt, ohne sich damit chemisch zu verbinden; dass sie sich mit Haloïdsalzen und Sauerstoffsalzen verbindet, ohne daraus die schwächere Säure auszutreiben; dass ihre Verbindung mit Ammoniak in Wasser gelöst werden kann, und erst nach fortgesetztem Kochen schwefelsaure Salze mit den stärksten Basen, z. B. mit Baryterde, Strontianerde, u. s. w., hervorbringt; — Umstände, welche die Nothwendigkeit einer vorhergehenden, allmählig geschehenden Umsetzung der elementaren Bestandtheile darzulegen scheinen, wenn ein schwefelsaures Salz gebildet werden soll.

Kane \*) hat den Einfluss der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaure Salze untersucht; und gefunden, dass Kupfervitriol, wenn er in

Wirkung der  
Chlorwasserstoffsäure

\*) Ann. der Pharm. IX, 1.  
Berzelius Jahres-Bericht XVII.



auf schwefelsaure Salze. Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Lösung verdunstet wird, krystallisirtes Kupferchlorid und freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit liefert. Krystallisirter, so wie auch wasserfreier Kupfervitriol saugen unter Entwicklung von Wärme Chlorwasserstoffsäuregas ein. Dabei wird der wasserhaltige so grün, wie wasserhaltiges Kupferchlorid, und der wasserfreie leberbraun und feucht von wasserhaltiger Schwefelsäure. Hierüber stellt Kane zwei Alternativen zur Erklärung auf: 1) dass Chlorwasserstoffsäure in der Eigenschaft von Krystallwasser mit dem schwefelsauren Salze verbunden werden könne, und 2) dass es eine wirkliche Zersetzung sei, bei welcher Kupferchlorid und wasserhaltige Schwefelsäure gebildet werden. Vorläufig zieht er erstere Meinung vor; mir scheint die letztere am wahrscheinlichsten. Sie ist nicht im Widerspruch mit bekannten Verhältnissen und ist eine unmittelbare Folge von denen, welche Berthollet so scharfsinnig entwickelt hat. In der Flüssigkeit ist das Kupferchlorid das am wenigsten lösliche Salz, weil es in Chlorwasserstoffsäure haltigem Wasser schwer auflöslich ist. Daher krystallisirt es aus. Bei der Einwirkung des Gases auf das trockne Salz wird eine feste Verbindung, das Chlorid, und eine flüssige, die Schwefelsäure, gebildet, und erst, wenn beide erhitzt werden und auch das Chlorid flüssig wird, werden sie, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäuregas, wieder in eine feste und eine gasförmige Verbindung zersetzt. Dieses Verhalten findet daher auch nicht mit anderen schwefelsauren Salzen, welche er versuchte, statt, mit Ausnahme von schwefelsaurem Nickeloxyd

und schwefelsaurem Quecksilberoxyd, mit beiden aber nur theilweise, so dass 1 Atom des Salzes nur  $\frac{1}{2}$  Atom von der Chlorwasserstoffsäure aufnahm, während das Kupfersalz ein ganzes Atom aufnahm. Die beiden letzteren lieferten aber bei der Behandlung mit Wasser Chlorwasserstoffsäure und schwefelsaure Salze. Bei dem Versuche mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Chlorwasserstoffsäure erhielt er beim Verdunsten das von Kühn (Jahresb. 1833, S. 143) beschriebene Salz  $= \text{Fe S} + 3\text{H}$ ; aber Kane erhielt es in kleinen und deutlichen, grünen Krystallen.

Stickel \*) hat über die Eigenschaft der ausgebrannten Kohle, gewisse Metallsalze aus ihren Auflösungen auf sich niederzuschlagen, eine Reihe von Versuchen angestellt. Dass Metallsalze durch Kohle gefällt werden, haben bereits Graham und Andere dargethan, aber Stickel hat gezeigt, dass diese Eigenschaft als Reinigungsmethode gebraucht werden kann; wenn man nur weiss, welche Salze von der Kohle gefällt und welche nicht gefällt werden. Die Eisensalze gehören z. B. zu denen, welche am leichtesten gefällt werden. Die Kohle kann daher angewandt werden, um bei mehreren Gelegenheiten die Eisensalze aus Auflösungen abzuscheiden. Durch wiederholte Digestion kann man mit der Holzkohle und noch leichter mit der thierischen Kohle das schwefelsaure Eisenoxydul gänzlich aus einer Lösung wegnehmen, die von 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Procent davon enthält. Säuren ziehen aber das Eisensalz aus der Kohle wieder aus; die Lösung wird also nicht sauer.

Eigenschaft  
der Holz- und  
Blutlaugen-  
kohle, Me-  
tallsalze aus  
Auflösungen  
niederzu-  
schlagen.

\*) Journ. für pract. Chemie IX, 115.

Im Allgemeinen ist die thierische Kohle wirksamer, als die Holzkohle. Die Metallsalze, worauf die Kohle diesen Einfluss ausübt, sind die von Gold, Platin, Silber, Quecksilber; weniger wirkt sie auf die Blei- und Kupfersalze, aber nicht auf weinsaures Antimonoxydkali, schwefelsaures Zinnoxyd, salpetersaures Kobalt- und Nickeloxyd, und salpetersaures Wismuthoxyd. Inzwischen können keine allgemeine Schlüsse daraus gezogen werden, denn während Quecksilberchlorid ausgefällt wird, wirkt Kohle nicht auf Quecksilbercyanid. Zinkoxyd wird aus der Lösung in Ammoniak gefällt. Um über diesen, in practischer Beziehung sehr wichtigen Gegenstand in's Reine zu kommen, bedarf es noch vieler Untersuchungen. Es ist wahrscheinlich, dass sie zu allgemeinen Verhältnissen führen, bei denen die Säuren der Metallsalze nicht ohne Einfluss sind. Sticckel hat keine Untersuchungen angestellt, in wie weit das Kali und die Kalkerde in der Holzkohle, und die Kalkerde und Knochenerde in der thierischen Kohle dazu beigetragen haben, die von ihm angewandten schwachen Metalllösungen auszufällen, und wobei die Behandlung oft drei, vier und mehrere Male mit neuer Kohle wiederholt werden musste, bevor der ganze Metallgehalt ausgefällt war.

Auflösung  
der in Wasser  
unauflösli-  
chen Salze  
und Metall-  
oxyde in Am-  
moniak und  
Ammoniak-  
salzen.

Wittstein \*) hat eine ausführliche Untersuchung über die Löslichkeit der in Wasser unlöslichen Salze und Metalloxyde in Ammoniak und Ammoniaksalzen angestellt. Seine Angaben enthalten viele Beobachtungen von Auflösungen, die vorher nicht bekannt gewesen sind, aber sie gehen

\*) Buchners Repert. N. R. VII, 18.

zu sehr in Einzelheiten, so dass ich hier nur auf seine Arbeit, die eine gekrönte Preisschrift ist, hinweisen kann.

Vogel \*) macht auf die Eigenschaft des Salmiaks aufmerksam, bemerkenswerthe Mengen von kohlensaurer Baryt-, Strontian- und Kalkerde aufzulösen.

Bekanntlich können verschiedene Quecksilbersalze sich mit Schwefelquecksilber verbinden, wobei sich das Schwefelquecksilber zu dem Salz addirt, wie ein Oxyd in den gewöhnlichen basischen Salzen. Diese können wir *schwefelbasische* nennen. Im vorhergehenden Jahresberichte S. 150 erwähnte ich des schwefelbasischen Chlorbleis. Dasselbe ist von Neuem von Reimsch \*\*) untersucht worden, der zwei solcher Verbindungen mit verschiedenen Schwefelungsstufen des Bleis gefunden hat. Wird eine schwache Auflösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer guten Portion Königswasser versetzt, und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, so erhält man einen anfangs gelblichen Niederschlag, der nachher zinnoberroth und, wenn man das Einleiten von Schwefelwasserstoff noch nach der Ausfällung des Bleis fortsetzt, dunkler und zuletzt braun wird. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung von rothem Schwefelblei mit Chlorblei. Wasser zieht das letztere beim Kochen aus und lässt ein braunes Schwefelblei ungelöst zurück, welches bei der trocknen Destillation Schwefel und ein wenig Schwefelwasserstoff gibt, und eine geschmolzene, braune, kry-

Schwefelbasische Salze von Blei, Kupfer und Zink.

\*) Journ. für pract. Chemie VII, 493.

\*\*) Buchner's Repert. VII, 193.

stallisirende Masse zurücklässt. Was diese eigentlich war, ist nicht aufgeklärt. Wahrscheinlich ein Gemisch von Schwefelblei und Chlorblei, welches letztere nicht ausgezogen worden war.

Setzt man, anstatt Königswasser, reine Salzsäure zu, so ist der Niederschlag gelb und besteht aus gewöhnlichem Schwefelblei mit Chlorblei. Aus Kupferchlorid und Wismuthchlorid werden Niederschläge erhalten, die nach dem Auswaschen und Auflösen in Salpetersäure einen Niederschlag von Chlorsilber geben, wenn sie mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt werden. Aus Chlorzink, dem Salzsäure zugesetzt worden ist, wird ein weisser Niederschlag erhalten, der auch eine solche Verbindung von Schwefelzink mit Chlorzink ist; aus schwefelsaurem Zinkoxyd, dem Salzsäure zugesetzt worden ist, erhält man aber keinen Niederschlag.

*Salze mit al-  
kalischem  
Radical.  
Arsenigsaures  
Kali.*

Bonnet \*) hat auf das Vermögen des arsenigsauren Kali's, verschiedene Metallpräparate zu reduciren, aufmerksam gemacht. Wird arsenigsaures Kupferoxyd mit kaustischem Kali digerirt, so wird arseniksaures Kali gebildet und reines Kupferoxydul abgeschieden. Auf dieselbe Art verhält sich das Schweinfurter Grün. (Vergl. Jahresb. 1836. p. 174.) Auch ist es bekannt, dass man bei der Bereitung des Scheel'schen Grüns leicht eine Kuperoxydulverbindung von schmutzig grüngelber Farbe, anstatt des grünen Niederschlags, erhält. Mangansaares Kali wird durch arsenigsaures Alkali zersetzt, indem sich Arse-

---

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 300.

niksäure bildet und Mangansuperoxydhydrat ausgefällt wird. Chromsaures Kali wird davon grün, wenn es damit erwärmt wird; dabei wird aber kein Chromoxyd gefällt, weil das arsenigsaure Kali die Eigenschaft besitzt, dasselbe aufgelöst zu erhalten, so dass ein Gemische von arsenigsaurem Alkali und einem Chromoxydsalz durch Ammoniak nicht gefällt wird.

Anthon \*) hat die Verbindungen der Wolframsäure mit Alkalien beschrieben. *Wolframsaures Kali*. Das neutrale krystallisirt am besten aus einer Lösung, die überschüssiges Kali enthält. Es krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit zwei breiteren Seiten und schief abgestumpften Enden, oft so kurz, dass die Krystalle Tafeln bilden. In feuchter Luft wird das Salz feucht, in sehr trockener Luft aber verwittert es. Es wird in einer gleichen Gewichtsmenge kalten, und nur in halb so viel kochenden Wassers gelöst. Bei der Lösung in kaltem Wasser wird es in ein basisches löslicheres, und in ein saures ungelöst bleibendes Salz zersetzt. Daher reagirt es immer alkalisch. In Alkohol ist es unlöslich. Es schmilzt bevor es glüht, und erstarrt wieder krystallinisch. Sein Geschmack ist bitter und zusammenziehend. Die Krystalle enthalten 21,2 Procent oder 5 Atome Wasser. Das *zweifach wolframsaure Kali* ist nach Anthon's Analyse  $K_2W_2 + 2H_2O$ . Den Wassergehalt desselben fand er zu 5,9 Procent. Dieses Salz wird erhalten, wenn trocknes wolframsaures Kali mit einer abgewogenen Menge Wolframsäure geschmolzen, oder in Auflösung damit gekocht

Wolframsaures Kali.

\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 399.

wird. Wird das neutrale Salz mit einer viel grösseren Menge Wolframsäure, als zur Bildung dieses Salzes nöthig ist, geschmolzen, so erhält man eine graugrüne, glimmernde, krystallinische Masse, woraus dasselbe Salz durch Kochen mit Wasser ausgezogen zu werden scheint. Während dem Erkalten der siedend heissen Lösung fällt es in krystallinischen Körnern nieder, eigentlich aus kleinen rhombischen Blättern bestehend, an welchen die Ecken auf mehrfache Weise abgestumpft sind. Beim Erhitzen verliert es sein Wasser und wird gelb. Es schmilzt vor dem Glühen zu einem klaren, gelblichen Liquidum, welches beim Erkalten krystallisirt und sich ins Grüne zieht. Sein Geschmack gleicht dem des neutralen. Es wird von 100 Theilen kalten und  $8\frac{1}{2}$  Theilen kochenden Wassers aufgelöst, woraus es beim Erkalten wieder krystallisirt.

Wolframsaures Natron.

b. *Wolframsaures Natron*. Das neutrale Salz  $= \text{Na } \ddot{\text{W}} + 2\text{H}$  schiesst in durchsichtigen, rhombischen Tafeln an, die sich an der Luft nicht verändern, von  $1\frac{1}{6}$  Theil kalten und  $\frac{1}{4}$  Theil kochenden Wassers gelöst werden. Von Alkohol wird es nicht aufgelöst. Es reagirt alkalisch, wird beim Verlust des Wassers trübe, welches 10,63 Procent beträgt, schmilzt vor dem Glühen und erstarrt krystallinisch. Das *zweifach wolframsaure Natron*  $= \text{Na } \ddot{\text{W}}^2 + 4\text{H}$ , krystallisirt in gestreiften Rhomboëdern, die an der Luft nicht verändert werden. Es wird von 8 Theilen kalten Wassers, aber nicht von Alkohol, gelöst. Es schmilzt wie das Kalisalz und krystallisirt beim Erkalten. Das Krystallwasser beträgt 11,72 Procent.

c. *Neutrales wolframsaures Lithion*. Ist unlöslich in Wasser, schießt in Krystallen an, die Octoëder zu sein scheinen, und verändert sich nicht an der Luft. Das saure Salz wird ziemlich leicht von Wasser aufgelöst, und schießt in luftbeständigen Krystallen an.

Wolframsaures Lithion.

d. *Wolframsaures Ammoniak*. Ist bis jetzt nur als saures Salz erhalten worden, welches Anthon aus  $\text{NH}_4 + \text{W}^2 + \text{H}$  zusammengesetzt fand. Das Wasser der Base und das Krystallwasser machen zusammen 6,55 Procent aus. Es wird von 25 bis 28 Theilen kalten Wassers gelöst, ist aber in Alkohol unlöslich.

Wolframsaures Ammoniak.

Mohr \*) hat gezeigt, dass bei der trocknen Destillation des oxalsauren Ammoniaks durch einen Zusatz von Salmiak die Ausbeute an Oxamid, welches zwar sublimirbar, aber bei der Sublimation theilweise zersetzbar ist, in bedeutendem Maasse vermehrt wird. Es folgt leicht den Salmiakdämpfen, und nach der Sublimation wird es vom Salmiak durch Behandeln mit Wasser befreit. Mohr sättigt saures oxalsaures Kali mit Ammoniak, setzt Salmiak hinzu und destillirt, wodurch man nach der Behandlung des Sublimats mit Wasser ungefähr doppelt so viel Oxamid erhält, als die in dem Salze befindliche Säure, mit Ammoniak gesättigt und für sich sublimirt, gegeben haben würde.

Oxalsaures Ammoniak und Oxamid.

Heine \*\*) hat gefunden, dass molybdänsaure Baryterde, wenn sie in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak im Ueberschuss gefällt wird, einen

Basische molybdänsaure Baryterde.

\*) Ann. der Pharm. XIX, 327.

\*\*) Journ. für pract. Chemie IX, 204.



weissen Niederschlag liefert, der sich fest auf Glas ansetzt, und welcher basische molybdänsaure Baryterde ist. Beim Erhitzen verliert dieselbe 4,89 Wasser und wird in verdünnter, aber nicht in concentrirter Salzsäure aufgelöst. Sie besteht aus 30,39 Molybdänsäure, 64,72 Baryterde und 4,89 Wasser =  $Ba\ddot{M}o + BaH$ , oder  $Ba^2\ddot{M}oH$ .

Leuchten bei  
der Krystalli-  
sation der  
salpetersau-  
ren Strontian-  
erde.

Stieren\*) hat beobachtet, dass beim Anschies-  
sen von ungefähr 35 bis 40 Pfund einer sauren Auf-  
lösung von salpetersaurer Strontianerde die Ab-  
setzung der Krystalle von im Dunkeln sichtbaren  
starken Blitzen begleitet wurde, die nach allen  
Richtungen durch die Flüssigkeit schossen. Die  
Erscheinung konnte nicht mit einer neutralen Flüs-  
sigkeit, auch nicht mit kleineren Mengen einer  
sauren Flüssigkeit hervorgebracht werden.

Schwefelsau-  
re Talkerde.

Anthon\*\*) hat die Bereitung des englischen  
Salzes aus Schwefelsäure und natürlicher kohlen-  
saurer Talkerde (Magnesit) im Grossen beschrie-  
ben, und dabei eine Tabelle über das specif. Ge-  
wicht der Lösung derselben nach dem Gehalt von  
Salz geliefert, woraus ich folgende Zahlen aus-  
ziehe:

Eine Lösung von specif.

Gewicht bei  $+5^{\circ}$

enthält in 100 Theilen:

1,029	5,66
1,050	9,91
1,080	15,25
1,104	20,00
1,134	25,37
1,158	30,00
1,230	41,17

\*) Buchn. Report. Z. R. V, 229.

\*\*) Jahrb. für pract. Chemie IX, 1.

Fritsche \*) hat einige neue Verbindungen von kohlensaurer Talkerde bekannt gemacht. Lässt man eine Auflösung von kohlensaurer Talkerde in Kohlensäure und Wasser längere Zeit stehen, so schießen daraus zwei Verbindungen der neutralen kohlensauen Talkerde mit verschiedenem Wassergehalt an; die eine, wenn die Temperatur der Flüssigkeit höher ist; sie ist die bisher schon bekannt gewesene, nadelförmige Verbindung  $\text{Mg } \ddot{\text{C}} + 3\text{H}$ . Die andere schießt bei niedrigeren Temperaturen an, und zwar in Tafeln, die aus  $\text{Mg } \ddot{\text{C}} + 5\text{H}$  bestehen. Beim Erwärmen in der Luft verliert sie Wasser und wird trübe; bei gewöhnlicher Lufttemperatur erhält sie sich aber. Sie enthält 51,26 Procent Wasser. Wird dieses Salz in Wasser erhitzt, so verliert es bei  $+50^\circ$  Krystallwasser und wird trübe. Bei  $+75^\circ$  fängt es an, Kohlensäure abzugeben, und wird es so lange gekocht, als sich daraus noch Kohlensäure entwickelt, so hat es sich in eine, aus kleinen körnigen Theilen bestehende Masse verwandelt, die unter dem Microscop als runde Scheiben von concentrisch zusammenlaufenden Strahlen erscheinen. Durch die Analyse wurde dieses Salz zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Talkerde . . . . .	42,10	5	42,215
Kohlensäure . . . .	36,22	4	36,135
Wasser . . . . .	21,68	5	21,650

was der Formel  $\text{Mg } \ddot{\text{C}} \text{H} + 4 \text{Mg } \ddot{\text{C}} \text{H}$  entspricht.  
Aus dieser Zusammensetzung schliesst Fritsche,

Kohlensaure  
Talkerde und  
Magnesia al-  
ba.

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 304.

dass dies die eigentliche Zusammensetzung der in der Pharmacie sogenannten Magnesia alba sei. Auch ich habe vor längerer Zeit die Zusammensetzung der Magnesia alba untersucht, und aus meinen Versuchen ein anderes Resultat gezogen, nämlich dass sie wäre =  $\text{MgH} + 3\text{Mg}\text{CH}^*$ ) Als ich die auf verschiedene Art bereitete Magnesia alba analysirte, erhielt ich variirende Resultate, nämlich:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Talkerde . . . .	41,60	42,37	42,24	43,16	43,2	42,8
Kohlensäure . .	36,58	37,17	37,00	36,47	36,4	36,5
Wasser . . . . .	21,82	20,46	20,76	20,37	20,4	20,7

Die Analyse dieses Präparats ist so einfach, dass die Abweichungen nicht Beobachtungsfehler sein konnten, und ich schloss daraus, dass die Magnesia alba, so wie sie nach der Vorschrift der Pharmacopoeen bereitet wird, eine Grundverbindung enthält, mit einer zufälligen Einnengung einer anderen, die bei der Fällung zugleich gebildet wird und in Magnesia alba verwandelt werden kann, deren völlige Verwandlung aber nicht bei jeder Operation gleich geschieht. Um diese Verbindung zu finden, fällte ich schwefelsaure Talkerde in der Kälte mit kohlensaurem Kali, und erhielt bei der Analyse dieses Niederschlags:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Talkerde . . . . .	36,40	4	37,41
Kohlensäure . . . .	30,25	3	30,02
Wasser . . . . .	33,36	8	32,57

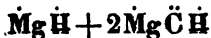
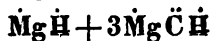
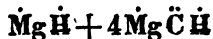
Dieses näherte sich der Formel  $\text{MgH}^2 + 3\text{Mg}$

\*) Afb. i. Fysik etc. VI, 1.

$\text{C}\ddot{\text{H}}^2$ , und schien die Verbindung zu sein, welche sich mit der Magnesia alba fällte, besonders da sie durch Waschen allmählig zersetzt wurde, wobei sich ein Bicarbonat auflöste, mit Zurücklassung eines an Talkerde reicheren Rückstandes. Wenn Magnesia alba mit Wasser gekocht wurde, bis sie sich in ihrer Zusammensetzung nicht mehr veränderte, und alle Analysen dasselbe Resultat gaben, blieb zurück  $\text{Mg}\ddot{\text{H}} + 3\text{Mg}\text{C}\ddot{\text{H}}$ . Fritsche hat diesen letzten Versuch wiederholt und mit mir dasselbe Resultat erhalten. Aber er versuchte ferner auch, die mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Natron versetzte Flüssigkeit, woraus die Magnesia gefällt wurde, lange zu kochen, und erhielt dabei einen Niederschlag, der in folgender Art zusammengesetzt war:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Talkerde . . . . .	47,23	3	46,54
Kohlensäure . . . .	32,67	2	33,19
Wasser . . . . .	20,10	3	20,27

$= \text{Mg}\ddot{\text{H}} + 2\text{Mg}\text{C}\ddot{\text{H}}$ . Aus diesen Versuchen schliesst Fritsche, dass es drei Verbindungen von Talkerdehydrat mit kohlensaurer Talkerde gäbe, nemlich:



Die erste davon ist die pharmaceutische. Betrachtet man die variirenden Zahlen meiner Analysen des pharmaceutischen Präparats, so scheint es ganz wahrscheinlich, dass Fritsche darin Recht habe, und dass die Abweichungen in einer

gleichzeitig variirenden Einnischung von anderen Verbindungen, mit einem oft niedrigeren oft höheren Gehalt von Hydrat, ihren Grund haben. In Rücksicht auf die letzte von Fritzsche's Verbindungen, so hat er dabei den von Mosander beobachteten Umstand ausser Acht gelassen, dass, wenn kohlensaure Talkerde im Ueberschuss mit kohlensaurem Natron gefällt wird, der Niederschlag immer eine nicht auswaschbare Portion kohlensauren Natrons enthält, die nach dem Glühen des Niederschlags, mit Zurücklassung von reiner Talkerde, von Wasser aufgelöst wird. Für die Sicherheit der Existenz der letzten Verbindung wäre es nöthig gewesen, diesen Umstand in Betracht zu ziehen. Aus dem Versuche, wobei ein Talkerdesalz in der Kälte mit kohlensaurem Kali gefällt wurde, hat es den Anschein als ob das Talkerdehydrat sich mit einer noch grösseren Anzahl von Atomen des Carbonats verbinden könne, indem dabei zugleich auch die Anzahl der Wasseratome in der Verbindung steigt.

Chlorkalium-  
Aluminium.

Degen\*) hat gefunden, dass wenn man Chloraluminium nach Liebig's Methode bereitet (die darin besteht, dass man so genau wie möglich eine Lösung von Alaun mit Chlorbarium ausfällt, dass daraus durch Verdunsten so viel Chlorkalium auskrystallisirt, als man erhalten kann, hierauf Kohlenpulver mit der concentrirten Lösung übergiesst, das Gemisch unter sorgfältigem Umrühren eintrocknet und glüht, um auf diese Weise die Thonerde vollkommen mit der Kohle gemischt zu bekommen, und im glühenden Zustande trocknes

\*) Ann. d. Pharm. XVIII, 332.

Chlorgas darüber leitet), man ausser Chloraluminium zuletzt ein weniger flüchtiges Sublimat erhält, welches sich auf den noch heissen Theilen des Rohrs in klaren Tropfen absetzt, die nach dem Erkalten erstarren. Diese Tropfen sind ein Doppelsalz von Chlorkalium mit Chloraluminium, das aus 1 Atom von jedem Salze besteht =  $\text{K Cl} + \text{Al Cl}_3$ . Wöhler hat bereits gezeigt, dass Chlorkalium die Dämpfe von Chloraluminium absorbiert; aber die Verbindung ist nicht als flüchtig, oder ihrer Zusammensetzung nach bekannt geworden.

Dufresnoy\*) hat ein sehr sonderbares Salz beschrieben, welches bei der Solfatara erhalten wird. Man bereitet da Schwefel aus Erde, die ausgegraben, in Cylinder von Steingut gelegt und, zur Austreibung des Schwefels, bis auf etwa  $400^\circ$  erhitzt wird. Wenn die Erde wieder herausgenommen wird, so findet man öfters in ihrer Mitte einen Klumpen von ganz regelmässigen Krystallen, in einer Masse von einigen Zoll Durchmesser. Diese Krystalle sind octaëdrisch, besitzen ganz die Form des Alauns, sind aber grün gefärbt und luftbeständig. Sie enthalten, auf 1 Atom Alaun mit seinem richtigen Gehalt von Krystallwasser, 1 Atom  $\text{K S} + 12\text{F S} + \text{H}$ . Dabei kann man wohl fragen, ob das letztere Salz mit Alaun isomorph sei, und beide also aus diesem Grunde zusammenkrystallisirt, oder ob es eine chemische Verbindung sei? Dass es nur in der Mitte der erhitzten Masse gefunden wird, zeigt, dass die Hitze da nicht einen solchen Grad erreicht, dass es seinen

Alaun zusammenkrystallisirt mit schwefelsaurem Eisenoxydul.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LX, 434.

Wassergehalt verlieren kann, welcher nach Dufresnoy hartnäckig zurückgehalten wird.

**Metallsalze.**  
Eisenchlorid  
mit Äther,

Jahn \*) hat gezeigt, dass Eisenchlorür in reinem Aether unlöslich ist, und dass, wenn wasserfreies Eisenchlorid in Aether aufgelöst und dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, das Chlorid zum Chlorür reducirt, und der Aether farblos wird, wie dieses bei den Bestucheff'schen Tropfen bekannt ist. Wenn aber der Aether nicht mit Alkohol gemischt ist, wie in diesen Tropfen, so wird das Chlorür in feinen Tropfen abgeschieden, die unter dem Aether allmählig eine erstarrende Schicht bilden, während der Aether durch Chlorwasserstoffsäure sauer wird.

**Cyaneisen-**  
**ammonium**  
**mit Bromam-**  
**monium.**

Bunsen und Himly \*\*) haben eine krystallisirte Verbindung von Bromammonium und Cyaneisenammonium hervorgebracht, die nach allen ihren äusseren Characteren, Krystallform und Atom-Verhältniss, mit der im Jahresbericht 1837 S. 128 beschriebenen Verbindung, welche Chlorammonium anstatt Bromammonium enthält, übereinkommt. Inzwischen kann das bromhaltige Salz nicht auf gleiche Weise bereitet werden, wie das chlorhaltige aus Cyaneisenkalium, sondern es muss durch directe Vermischung der Auflösungen beider Ammoniumsalze und Verdunsten zur Krystallisation dargestellt werden. Mit Cyanammonium und Jodammonium sind bis jetzt noch keine Tripelsalze erhalten worden.

**Salze von**  
**Nickel.**

Erdmann \*\*\*) hat einige Nickelsalze untersucht: Jodnickel, NiI, welches früher nicht bekannt war,

\*) Ann. der Pharm. XIX, 321.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 208.

\*\*\*) Joura. für pract. Chemie VII, 249.

wird sowohl von Nickelpulver und Jod, als auch von Jodwasserstoffsäure und Nickeloxyd erhalten. Es wird von Wasser mit der den Nickeloxydsalzen gewöhnlichen grünen Farbe gelöst. Beim Verdunsten wird die Lösung bei einem gewissen Concentrationsgrade braun; worauf, nach völliger Eintrocknung, eine schwarze, fast metallisch glänzende Masse zurückbleibt, die in einem verschlossenen Gefäß in schwarzen, metallisch glänzenden Blättern sublimirt werden kann, welche Jodnickel sind. Wird es so erhitzt, dass es von der Luft berührt werden kann, so wird Jod entwickelt, während sich viel Nickeloxyd bildet. Es schmilzt vor der Sublimation nicht. Digerirt man Jodnickel mit frisch gefälltem Nickeloxydhydrat, so entsteht ein basisches Salz, welches rothbraun gefärbt ist. Dieses bleibt oft zurück, wenn Jodnickel in einem offenen Gefäß zur Trockne verdunstet und in Wasser wieder aufgelöst wird. Es scheint ein sehr überbasisches Salz zu sein, dessen Zusammensetzung nicht gleich ausfiel.

Die Nickelsalze können wie die Kupfersalze mit Ammoniak verbunden werden. Erdmann hat die analysirt, welche mit salpetersaurem und schwefelsaurem Nickeloxyd gebildet werden, so wie die mit Chlornickel und Jodnickel. Diese Salze stimmen darin überein, dass sie schön blau gefärbt sind, und das Nickelsalz mit 2 Atomen Ammoniak enthalten, und ausserdem Krystallwasser. Ihre Bereitungsart war, dass das Nickelsalz bis zur Sättigung in concentrirtem kaustischem Ammoniak gelöst und die Lösung dann an einen sehr kalten Ort, wo das Salz am besten erhalten wird, gestellt wurde. In einer Verdunstungsglocke.



ke über Schwefelsäure erhält man es auch krystallisirt; Alkohol fällt es gewöhnlich unkrystallisirt, aber er fällt nicht alles aus. Erdmann betrachtet diese Salze als aus Ammoniumsalz und Nickeloxyd - Ammoniak zusammengesetzt. Mir scheint es rationeller, sie als Verbindungen des Metallsalzes mit Ammoniak, worin das Ammoniak,  $\text{NH}^3$ , eine additionelle schwächere Basis vorstellt, zu betrachten. Aus der blauen Farbe auf ein mit Nickeloxyd - Ammoniak verbundenes Ammoniumsalz zu schliessen, wäre dasselbe, als wollte man bei dem schwefelsauren Kupferoxyd, welches im wasserfreien Zustande weiss, und mit Krystallwasser blau ist, auf einem Gehalt von Kupferoxydhydrat in dem krystallisirten Salz schliessen.

*Salpetersaures Nickeloxyd - Ammoniak*,  $\text{NiN} + 2\text{NH}^3 + \text{H}$ , krystallisirt in saphirblauen Octaedern, deren Ecken bisweilen abgestumpft sind. Es wird leicht von Wasser aufgelöst und beim Kochen zersetzt in salpetersaures Ammoniumoxysalz, während Ammoniak weggeht und Nickeloxydhydrat niederfällt. Es verpufft, wenn es auf Platinblech erhitzt wird. Bei der trocknen Destillation liefert es Wasser und Ammoniak, darauf rothe Dämpfe, und verpufft. An der Luft verwittert es, hinterlässt ein blauweisses Pulver, welches, wenn die Luft feucht ist, anfängt zu zerfliessen.

*Schwefelsaures Nickeloxyd Ammoniak*,  $\text{NiS} + 2\text{NH}^3 + 2\text{H}$ , krystallisirt in rechtwinkligen Prismen, mit 2 schmälern Seiten an den Enden, von den schmälern Seiten zweiseitig zugespitzt. Zerfällt an der Luft und im luftleeren Raum zu einem

bläulichen Pulver. Beim Kochen wird es wie das Vorhergehende zersetzt.

*Chlornickel-Ammoniak*,  $\text{NiCl} + 2\text{NH}^3 + \text{H}$ , krystallisirt in blauen, ins Violette sich ziehenden Octaëdern, oft völlig ausgebildet, oft mit abgestumpften Kanten und Ecken. Es verwittert an der Luft und im luftleeren Raume, und zerfällt zu gelbem Chlornickel. Bei der trocknen Destillation decrepitiert es anfangs, gibt Ammoniak und ein wenig Salmiak aus, und hierauf folgt Chlornickel mit Zurücklassung von grauem Nickeloxyd. Beim Kochen seiner Auflösung in Wasser wird es, wie das Vorhergehende, zersetzt. In Bezug auf die Zusammensetzung dieses Salzes kann hinzugefügt werden, dass 1 Atom Wasser darin das eine Atom Ammoniak in der Verbindung ersetzt, welche aus wasserfreiem Chlornickel und Ammoniakgas gebildet wird  $= \text{NiCl} + 3\text{NH}^3$ .

*Jodnickel-Ammoniak*,  $\text{NiI} + 2\text{NH}^3 + \text{H}$ , ist sehr schwer löslich in Wasser, kann aber doch in Octaëdern krystallisirt erhalten werden. Es verhält sich wie Chlornickel: Aus seiner Lösung in Ammoniak fällt Alkohol ein grünliches Pulver, welches Ammoniak enthält.

*Cyan-Nickelkalium* hat Rammelsberg\*) analysirt und es aus 1 Atom von jedem Cyanür zusammengesetzt gefunden, die jedoch gleichzeitig mit  $\frac{1}{2}$  Atom Wasser verbunden sind, so dass die Zusammensetzungsformel des Salzes ist  $= 2(\text{NiCy} + \text{KCy}) + \text{H}$ . Die von den Doppelcyanüren des Eisens abgeleitete Zusammensetzung für diese Nickel-Verbindungen war also unrichtig.

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 373.

Oxalsaures  
Zinkoxyd.

Marchand<sup>\*)</sup> hat das oxalsaure Zinkoxyd analysirt und bestätigt, dass es zwei Atome Wasser enthält, wie Schindler schon vorher gefunden hatte. Bei der Zersetzung desselben durch trockne Destillation erhielt Marchand nicht den niedrigeren Oxydationsgrad, dessen Dulong erwähnt. Marchand hat dabei nicht erwähnt, ob er daraus das Wasser auszutreiben versucht habe, bevor er das Salz der trocknen Destillation unterwarf, wodurch eine Verschiedenheit in dem Resultate entstehen kann. Dulong's Beobachtungen pflegen nicht von der Art zu sein, dass sie nicht bestätigt werden.

Cyanzink-  
Kalium.

Rammelsberg<sup>\*\*)</sup> hat das Cyanzink-Kalium analysirt und gefunden, dass es eine wasserfreie Verbindung von 1 Atom von jedem Cyanür ist  $= K\text{Cy} + Zn\text{Cy}$ , und also eine dem Cyannickel-Kalium analoge Zusammensetzung hat.

Cyancad-  
mium.

Rammelsberg hat ferner das Cyancadmium untersucht. Es ist in Wasser löslich und wird erhalten, wenn man frisch gefälltes Cadmiumoxydhydrat in Cyanwasserstoffsäure auflöst. Es schießt in undeutlichen Krystallen an, die wasserfrei, farblos und luftbeständig sind. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt; es besteht aus 67,87 Cadmium und 32,13 Cyan  $= Cd\text{Cy}$ .

*Cyancadmium-Kalium* wird erhalten, wenn man das vorhergehende mit Cyankalium verbindet. Am leichtesten wird es aus essigsaurem Cadmiumoxyd und Cyankalium erhalten, wenn diese zusammen abgedunstet werden. Das Doppelsalz

<sup>\*)</sup> Poggend. Ann. XXXVIII, 144.

<sup>\*\*)</sup> Poggend. Ann. XXXVIII, 371.

krystallisirt in glänzenden, farblosen Octaëdern, die sich an der Luft nicht verändern. Das Salz löst sich in 3 Theilen kalten und in gleichen Theilen kochenden Wassers, ist aber unlöslich in Alkohol. Es schmilzt zu einem klaren, farblosen Liquidum, und erstarrt krystallinisch, wird in höherer Temperatur zerstört und durch Säuren unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure zersetzt. Schwefelwasserstoff fällt daraus Schwefelcadmium, aber so fein zertheilt, dass es durchs Filtrum geht. Das Salz ist wasserfrei und besteht aus  $K\text{Cy} + \text{CdCy}$ , gleichwie die Zink- und Nickelsalze. Durch doppelte Zersetzung können entsprechende Doppelsalze mit anderen Basen erhalten werden. Mit den Salzen von Barium, Strontium, Calcium, Zink, Mangan, Nickel, Blei, Silber, Wismuth, Antimon und mit Zinnchlorür werden weisse Niederschläge hervorgebracht. Schwefelsaures Kobaltoxyd gibt einen braunen Niederschlag, der weiss wird, schwefelsaures Eisenoxydul einen gelben, der grün wird, schwefelsaures Kupferoxyd einen braunen, unter Entwicklung von Cyangas; salpetersaures Quecksilberoxydul wird zu Metall reducirt. Sublimatlösung wird nicht gefällt. Aus Alaun und schwefelsaurem Eisenoxyd werden Thonerde und Eisenoxyd gefällt, während Cyanwasserstoffsäure frei wird. Goldlösung verliert ihre Farbe, es wird Cyangas entwickelt, aber nichts gefällt. Schwefelsaure Talkerde wird nicht gefällt. Diese Niederschläge werden durch Säuren unter Entwicklung von Cyanwasserstoff zersetzt. Im Ueberschuss des Fällungsmittel werden die Niederschläge von Kobalt, Nickel und Silber wieder aufgelöst. Der letztere

nannte wird auch von Ammoniak aufgelöst, worauf Salpetersäure daraus Cyansilber fällt. Die erhaltenen Niederschläge scheinen nicht einfache Doppelcyanüre zu sein, sondern Einmischungen von mehreren zusammengesetzten zu enthalten, weil bei ihren Analysen variirende Resultate erhalten wurden, die sich nicht auf einfache Zusammensetzungsformeln zurückführen liessen.

Jodblei mit  
Jodwasser-  
stoff.

Lassaigne\*) hat gezeigt, dass sich Jodblei mit Jodwasserstoffsäure vereinigt, beim Erwärmen darin löst und beim Erkalten in weissen, seidenglänzenden, concentrisch zusammensitzenden Nadeln krystallisirt, die aus  $PbI + HI$  zu bestehen scheinen. Beim Erhitzen geht die Säure gasförmig weg, und lässt das Jodblei zurück. Wasser zersetzt die Verbindung, Jodblei fällt nieder, und eine saurere Verbindung bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst. Beim Kochen erfolgt die Zersetzung vollständig. Auch an der Luft und im luftleeren Raum dunstet die Jodwasserstoffsäure ab, wobei Jodblei zurückbleibt.

Kohlensaures Bleioxyd.

Bischof\*\*) hat gezeigt, dass das Bleiweiss, wie es auch bereitet werden mag, neutrales kohlensaures Bleioxyd, und nicht, wie Pfaff es angesehen hat, ein basisches kohlensaures Salz ist. Seine Eigenschaft, als Farbstoff zu decken, ist stets gleich. Nur dann, wenn es krystallinisch ist, wie z. B. das natürliche kohlensaure Bleioxyd, deckt es nicht, bekommt aber diese Eigenschaft bis zu einem gewissen Grade durch Reiben auf einem Reibstein, ohne jedoch so gut, wie das gewöhnliche Bleiweiss zu decken.

\*) Journ. de Chim. médic. 2de Serie, II. 247.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, VII, 172.

Böttiger\*) hat folgende Vorschrift zur Bereitung eines besonders entzündlichen Pyrophors gegeben, die sich darauf gründet, dass das weinsaure Bleioxyd bei der trocknen Destillation einen pyrophorischen Rückstand liefert. Man reibt 1½ Th. Bleisuperoxyd und 4 Th. wohl getrockneter Weinsäure zusammen, erhitzt das Gemisch in einer engen Flasche oder in einem, an dem einen Ende zugeblasenen Glasrohr, anfangs, so lange es sich aufbläht, gelinde, glüht es darauf, so lange es noch raucht, und verschliesst. Man behält dann ein Kohlenblei zurück, wovon sich auch das kleinste Krümchen an der Luft entzündet, und sogar bei mehreren Graden unter 0° glimmt. Aehnliche können auch mit anderen Pflanzensäuren hervorgebracht werden.

Weinsaures  
Bleioxyd zu  
Pyrophor.

Berthier\*\*) hat durch zahlreiche Versuche gezeigt, dass, wenn diejenigen Mineralien, welche wir zur Klasse der Schwefelsalze rechnen, d. h. welche aus einem elektronegativen und einem elektropositiven Schwefelmetall bestehen, mit Blei im grossen Ueberschuss geschmolzen werden, das negative Metall neben einem Theil des positiven durch das Blei abgeschieden wird, die von dem Bleiüberschuss aufgelöst werden, und sich oben auf diesem eine Verbindung von Schwefelblei mit anderen positiven Schwefelmetallen bildet. Diese Versuche haben mehr einen technischen als wissenschaftlichen Zweck.

Blei mit  
Schwefel-  
salzen.

Vogel\*\*\*) hat gezeigt, dass, wenn Kupfersalze mit Phosphor gefällt werden, sich sowohl

Kupfersalze,  
Reduction  
derselben

\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 478.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 113.

\*\*\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 109.

durch Phosphor.

metallisches Kupfer als auch Phosphorkupfer bildet. Das letztere ist schwarz und durchdringt oft den Phosphor durch und durch. Aus Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Kupfer vollständig gefällt. Aus Chlorkupfer wird es nicht vollständig gefällt, wenn die Lösung nicht sehr verdünnt ist. Zuerst bildet sich die schwarze Chlorverbindung, und dann wird ein weisses Pulver gefällt. Die Flüssigkeit ist gelb, entwickelt beim Kochen zuerst Chlorwasserstoffsäure und dann, wenn das darin aufgeschlämmte weisse Pulver sich zu schwärzen anfängt, Phosphorwasserstoff, welches selbstentzündlich ist.

Essigsaures Kupferoxyd mit grösserem Gehalt an Wasser.

Wöhler\*) hat gefunden, dass, wenn neutrales essigsaures Kupferoxyd in warmem (aber nicht kochendem) Wasser, welches vorher mit Essigsäure sauer gemacht worden war, bis zur Sättigung aufgelöst und die Lösung dann krystallisiren gelassen wird, man grosse Krystalle erhalte von derselben blauen Farbe, wie die des Kupfervitriols ist, deren Form G. Rose (am angef. Orte) näher beschrieben hat. Diese Krystalle bestehen aus  $\text{Cu}\bar{\text{A}} + 5\text{H}$ , und werden, wenn man sie bis zu  $+30$  bis  $+35^\circ$  erhitzt, grün, undurchsichtig, und zerfallen beim gelinden Drücken zu einer Masse von Krystallen des gewöhnlichen Salzes  $\text{Cu}\bar{\text{A}} + \text{H}$ . Je langsamer die Erwärmung geschieht, desto grösser werden die neuen Krystalle. Das Salz scheidet dabei 4 Atome Wasser ab.

Salpetersau-

Herberger\*\*) hat das basische salpetersaure

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 166.

\*\*) Buchner's Rep. Z. R. V, 289.

Wismuthoxyd untersucht auf Veranlassung der Frage, welche ich im Jahresbericht 1835 S. 157 aufwarf, ob nämlich eine saure Lösung von Wismuth mit Wasser ein anderes basisches Salz liefere, als wenn das krystallisirte Salz dadurch zersetzt würde. Herberger hat eine Lösung von Wismuth in Salpetersäure mit überschüssig zugesetztem Wasser zersetzt, und einen Niederschlag erhalten, welcher in Rücksicht auf seine Zusammensetzung ganz mit Duflos's Resultat  $= \text{Bi}\ddot{\text{N}} + 3\text{Bi}\ddot{\text{N}}$  übereinstimmte. Durch diesen Versuch ist jedoch das Verhalten nicht aufgeklärt. Ullgren hat nicht nur gefunden, dass, wenn man die Flüssigkeit, die von dem neutralen Salz mit Wasser erhalten wird, filtrirt und in eine grössere Menge tropft, auf's Neue ein Niederschlag entsteht, welcher ganz so zusammengesetzt ist, wie Phillips angegeben hat, (Jahresbericht 1832 S. 187) nämlich  $\text{Bi}\ddot{\text{N}} + 2\text{Bi}$ , sondern auch, dass die gewöhnliche stark saure Auflösung, die durch Auflösen des Wismuths in Salpetersäure bis zur nicht völligen Sättigung erhalten wird, beim Eintropfen in Wasser  $\text{Bi}\ddot{\text{N}} + 2\text{Bi}$  liefert, und dass diese Verbindung kein Wasser enthält, woraus es also klar ist, dass verschiedene Subnitate erhalten werden, je nachdem die Lösung verschiedenen grosse Mengen freier Salpetersäure enthält. Ullgren bemerkt, dass der Wassergehalt in dem einen von diesen basischen Salzen bewirkt, dass beide beim Glühen einen beinahe gleich grossen Rückstand hinterlassen. Man müsste also die Säure und Wasser besonders bestimmen, um zu wissen, welches Salz man hervorgebracht habe.



**Mercurius  
praecipitatus  
albus.**

Kane \*) hat den Mercurius praecipitatus albus analysirt, einen unlöslichen Körper, welchen man durch Fällen einer Lösung von Quecksilberchlorid mit kaustischem Ammoniak, in möglichst kleinem Ueberschuss zugesetzt, erhält. Mehrere Chemiker haben ihn vor ihm analysirt. Die Resultate sind abweichend. Im Allgemeinen hat man ihn für ein basisches Salz von 1 Atom Chlorammonium mit 2 Atomen Quecksilberoxyd gehalten. Kane's Untersuchungen zeigen, dass er für diese Zusammensetzung zu viel Quecksilber enthält, und dass er bei der Zersetzung durch trockne Destillation, nur etwa 0,6 von 1 Procent Wasser liefert, während er, wenn er nach der früheren Ansicht Quecksilberoxyd enthielte, so viel Wasser geben müsste, als von 3 Procent Sauerstoff, die in dem Oxyd vorausgesetzt werden, hervorgebracht werden kann, woraus also 3½ Procent Wasser resultiren müssten. Dagegen können 0,6 von einem Procent schwerlich anders betrachtet werden, als hygroscopisches Wasser, in einem Körper, der einer so hohen Temperatur nicht ausgesetzt werden kann, um ihn trocken zu erhalten. Bei der trocknen Destillation liefert er Quecksilberchlorür, Ammoniak, Stickgas und eine Spur Wasser. Kane suchte in besonderen Versuchen die Menge eines jeden Bestandtheils zu bestimmen. Den Gehalt an Quecksilber fand er bis zu 79,57 Procent. Bei der Zersetzung des Quecksilberchlorids mit Ammoniak fand er, dass von dem Chlor des Chlorids genau die Hälfte in Gestalt von Salmiak in der Lösung blieb, woraus

\*) Ann. der Pharmacie, XVIII, 135, 288.

unbedingt folgt, dass Quecksilber und Chlor in dem mercurius praecipitatus albus sich verhalten, wie in dem Quecksilberchlorür, welches auch bei der Sublimation erhalten wird. Der Gehalt an Ammoniak wurde durch Destillation mit einer Lösung von Schwefelbarium bestimmt, wobei sich Schwefelquecksilber, Chlorbarium und Ammoniak bildeten, von denen Letzteres in die Vorlage überging, in welcher es von Chlorwasserstoffsäure aufgenommen wurde. Aus dem nach der Verdunstung zurückbleibenden Salmiak wurde die Menge des Ammoniaks bestimmt zu 6,72 Procent. Daraus folgt, dass die Verbindung besteht aus:\*)

	Gefunden	Atome	Berechnet
Quecksilber . . .	79,57	2	79,392
Chlor . . . . .	13,91	2	13,881
Ammoniak . . . .	6,72	2 -	6,727
	<u>100,20</u>		<u>100,000</u>

Hiernach könnte man die Verbindung als  $\text{Hg Cl} + \text{NH}^3$  betrachten. Aber so hat sie Kane nicht betrachtet, sondern nachdem er zu zeigen ge-

\*) Kane giebt als Mittelresultat von seinen Analysen, worin auch solche eingerechnet sind, die offenbar fehlerhafte Resultate gegeben haben, an:

Quecksilber . . . . .	78,60
Chlor . . . . .	13,85
Ammoniak . . . . .	6,77
Verlust . . . . .	0,78

Ich habe dagegen von diesen Versuchen das Resultat ausgesucht, welches am besten ausgeführt und von der Beschaffenheit gewesen zu sein scheint, um das richtigste Resultat geben zu können. Eine Mittelzahl von Analysen muss in keinem andern Fall gezogen werden, als wenn sie einander so nahe kommen, dass nur kleine und unvermeidliche Beobachtungsfehler sie unterscheiden. Im entgegengesetzten Fall kann ein schlechter Versuch das Resultat von mehreren guten verderben.

sucht hatte, dass der Sauerstoffgehalt, welchen er fand, zu geringe sei, um für einen nothwendigen Bestandtheil angesehen werden zu können, und voraussetzend, dass das Präparat 1 Atom Chlorid enthalte, folgerte er, dass das andere Atom Quecksilber nicht in metallischer Gestalt mit dem Ammoniak verbunden sein könne, sondern dass es wahrscheinlicher wäre, dass der Mercurius praecipitatus albus bestehe aus 1 Atom Quecksilberchlorid verbunden mit 1 Atom Quecksilberamid =  $\text{Hg-Cl} + \text{HgNH}_2$ , dass folglich in dem Ammoniak 2 Atome Wasserstoff fehlen. Da er aber die Abwesenheit von diesen 2 Atomen Wasserstoff nicht völlig beweisen konnte, so gab er mit rühmenswerther Zurückhaltung diese Idee nur als eine Wahrscheinlichkeit.

Die Darlegung dieser Idee ist von grosser Wichtigkeit, erstlich für die Lehre von der wirklichen Existenz der Amide, von denen wir bisjetzt zwar mehrere von organischer Natur kennen, wo aber die Ansichten über die Zusammensetzungsart mannigfaltig sein können, so wie auch ein Paar von Kalium und Natrium; aber diese mit energischen Verwandtschaften begabten Metalle lassen ebenfalls eine gewisse Unsicherheit in der Beurtheilung der Verbindungsart; und zweitens auch für die Bestimmung der Natur der Körper, mit welchen das Amid verbunden werden kann. Die Richtigkeit von Kane's Ansicht ist mit vollkommener wissenschaftlicher Sicherheit von Ullgren \*) dargethan worden. Er leitete wasserfreies chlor-

\*) In einer der Academie der Wissenschaften eingereichten, noch ungedruckten Abhandlung, die mit einem der chemischen Preise für 1836 belohnt ist.

wasserstoffsäuregas über *Mercurius praecipitatus albus*, welcher bei  $+100^{\circ}$  in einem Strom von wasserfreier Luft getrocknet worden war. Dabei erhielt er keine Spur von Feuchtigkeit, welche hier Chlorwasserstoffsäuregas auf sich verdichtet, und dadurch noch an Volum und Sichtbarkeit zugenommen haben würde, und die Producte waren Quecksilberchlorid und Salmiak. Daraus folgt also, dass Kane's Angabe, dass in der untersuchten Verbindung kein Sauerstoff enthalten sei, richtig ist. Und dass sie  $\text{NH}^3$  enthält, und nicht  $\text{NH}^2$ , beweist Ullgren aus folgenden zwei entscheidenden Umständen: 1) Wäre die Verbindung  $\text{Hg-Cl} + \text{NH}^2$  gewesen, so hätte das Resultat ganz einfach Calomel und Salmiak werden müssen. Wenn aber Chlorwasserstoffsäuregas verbunden wird mit  $\text{Hg Cl} + \text{HgNH}^2$ , so muss ein Doppelatom der Säure seinen Wasserstoff an das Amid abgeben, um damit Ammoniak zu bilden, während das freigewordene Doppelatom Chlor sich mit dem Chlorür zu Chlorid vereinigt. 2) Wird es aus der Bereitung des *Mercurius praecipitatus albus* selbst bewiesen. Wenn der Niederschlag, welcher mit Ammoniak aus Quecksilberchlorid erhalten wird, frei von Sauerstoff ist, und in der Flüssigkeit dessen ungeachtet Chlorammonium gebildet wird, so muss dieses Salz bei seiner Bildung 2 Atome Wasserstoff aufnehmen, auf die Weise, dass das Ammoniak entweder zu Stickoxydgas, welches gasförmig weggeht, oder zu Amid, welches im Niederschlage bleibt, reducirt wird. Denn wenn ein Oxyd aus einem Chlorid gefällt wird, so wird ein Atom Wasser zersetzt, welches seinen Sauerstoff an das Metall, und seinen Wasserstoff

an das Ammoniak giebt. Es ist auffallend, dass dieser entscheidende Beweis Kane entgangen ist. Der Mercurius praecipitatus albus besteht also aus:

	Atome	Procente
Quecksilber. . . . .	2	79,705
Chlor . . . . .	2	13,936
Amid . . . . .	2	6,359
$= \text{Hg-Cl} + \text{Hg-NH}^2$ .		

Es bleibt nun noch die wichtige Frage übrig, ist die Verbindung  $\text{Hg-Cl} + \text{NH}^2$  oder  $\text{Hg-Cl} + \text{Hg-NH}^2$ ? Diese Frage ist schwieriger zu beantworten, scheint aber doch aus folgenden, von Kane angestellten Untersuchungen mit einiger Wahrscheinlichkeit entschieden zu werden.

Werden 100 Theile Mercurius praecipitatus albus mit Wasser eine gewisse Zeitlang gekocht, so verwandelt er sich in ein citronengelbes, schweres Pulver, welches nach Kane's Versuch 91,5 wog. Das Wasser hatte Salmiak aufgenommen, dessen Gewicht 10,23 betrug. Zur Bildung dieses Salmiaks war Wasserstoff aus dem Wasser aufgenommen und dessen Sauerstoff mit dem Rückstande verbunden worden, dessen Farbe also von gebildetem Quecksilberoxyd herrührte. Der Salmiak enthält die Hälfte des Chlors der Verbindung und die Hälfte des Amids in Ammoniak verwandelt. Werden diese abgezogen, so bleiben 89,647 übrig = 79,7 Quecksilber, 6,968 Chlor und 3,179 Amid; da aber die Hälfte des Amids als Ammonium abgeschieden war, so hatte sie aus dem Wasser 2 Doppelatome Wasserstoff aufgenommen, während sich dessen Sauerstoff mit dem Quecksilber verband, und davon  $\frac{1}{2}$  in Oxyd verwandelte. Diese Menge beträgt 3,16, und hätte,

den 89,647 hinzugefügt, 93,8 anstatt 91,15 geben müssen. Wenn die gelbe Substanz nicht ganz unlöslich im Wasser ist, so kann davon die Gewichts-Verminderung abgeleitet werden. Kane hat ausserdem eine Menge Analysen darüber angestellt, deren Mittelresultat, sonderbar genug, bis auf die Decimalstellen mit der theoretisch nicht erklärlichen Zusammensetzung, nach welcher hier nur 1 Atom Sauerstoff der Verbindung hinzugefügt werde, gut übereinstimmt. Alle seine Versuche gaben zu viel Quecksilber. Folgende sind die Resultate derselben:

	Mittel- Resultat	Für das Be- ste gehaltene Resultat	Atome	Berech- net
Quecksilber .	86,80	86,23	4	85,70
Chlor . . . . .	8,03	7,77	2	7,49
Amid . . . . .	3,60	3,60	2	3,42
Sauerstoff und Verlust . .	1,67	2,40	2	3,39.

Mit der Annahme, dass das theoretische Resultat sicherer sei, als das davon etwas abweichende der Analysen, zeigt dieses eine Zusammensetzung an, die mit  $\text{HgCl} + 2\text{Hg} + \text{HgNH}^2$  ausgedrückt werden kann.

Beim Behandeln des Mercurius praecipitatus albus mit einer alkalischen Lösung bekommt man dasselbe Präparat wie beim Kochen mit blosssem Wasser. Das Alkali zersetzt den neugebildeten Salmiak, und Ammoniak wird frei. Bei der Analyse des so erhaltenen gelben Pulvers erhielt Kane denselben Ueberschuss von Quecksilber in den Analysen, wie von dem mit blosssem Wasser gebildeten.

Behandelt man Quecksilberchlorür mit Ammoniak, so wird es schwarz. Im Allgemeinen hat man angenommen, dass es dabei in Oxydul verwandelt werde; aber Kane hat gezeigt, dass der schwarze Körper eine andere Zusammensetzung hat. Das Ammoniak zog die Hälfte des Chlors aus; die dabei zurückbleibende Verbindung wiegt von 100 Theilen Chlorür 85,79. Das Quecksilber und Chlor betragen darin 92,6. Sie enthält also noch etwas anders, dessen Gewicht 3,19 ist. Wäre die Hälfte des Quecksilbers in Oxyd verwandelt worden, so könnte dieser Sauerstoff nicht mehr als ungefähr halb so viel betragen. Als die Verbindung mit einer Lösung von Jodkalium destillirt wurde, ging Ammoniak über, welches mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und verdunstet 3,36 Ammoniak von 100 Theilen der analysirten Verbindung lieferte. Dieses zeigt, dass die Verbindung entweder Ammoniak oder Amid enthält, und so viel Amid, als diese Menge von Ammoniak hervorbringen kann, welches genau wieder ersetzt, was an Chlor und Quecksilber fehlte. Wird die Zusammensetzung berechnet nach der bekannten Menge von Chlor und Quecksilber in den erhaltenen 85,79 der neuen Verbindung, und das Ammoniak zu Amid reducirt, so bekommt man folgendes Resultat:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Quecksilber . . . .	88,861	4	88,706
Chlor . . . . .	7,767	2	7,755
Amid . . . . .	3,200	2	3,539
	99,828		

Hieraus folgt die Zusammensetzung =  $\text{HgCl} + \text{HgNH}_2$ . Die Bestätigung dieser Zusammen-

setzung ist von grosser Wichtigkeit. Kane hat die Mengen der Bestandtheile durch directe Versuche bestimmt, die Mittelzahlen waren: 88,33 Quecksilber, 7,95 Chlor, 3,36 Ammoniak, (0,36 Verlust). Jeder dieser Bestandtheile ist durch einen besonderen Versuch bestimmt worden. Dabei ist ein Fehler von fast  $\frac{1}{2}$  Procent unvermeidlich. Inzwischen fordert die Gleichheit der Farbe mit Quecksilberoxydul, dass die Abwesenheit des Sauerstoffs völlig bewiesen werde. Dieses hat Ullgren in seiner vorhin angeführten Abhandlung dadurch dargethan, dass er über diese Verbindung trocknes Chlorwasserstoffsäuregas leitete, welches sodann bei  $+30^{\circ}$  davon absorbiert wurde, wobei die Verbindung eine weisse Farbe annahm. Wenn das neue Product bis zum anfangenden Sublimiren erhitzt wurde, so zeigte sich keine Spur von Wasser oder einer anderen Flüssigkeit, und der Rückstand ergab beim Wiegen das Gewicht, welches nach der Amidformel erhalten werden musste, mit einer so geringen Abweichung, dass er ungefähr 1000 zu viel wog.

Kane's Resultat ist also auch hier bestätigt. Die theoretischen Resultate, zu welchen diese Untersuchungen führen können, dürften; wie mir scheint, folgende sein: Amid ( $\text{NH}^2$ ) ist ein Körper; welcher, wie Cyan ( $\text{N}\text{C}$ ), mit unorganischen Körpern verbunden werden kann, von denen wir nur Kalium, Natrium, Quecksilber kennen. Fügen wir hier die Erfahrung aus der organischen Natur hinzu, dass es in dem Benzamid verbunden ist mit einem Körper, der, gleich den Metallen, mit Chlor, Schwefel und Sauerstoff verbun-



den werden kann, oder von Oxamid  $\equiv \text{C} + \text{NH}^2$ , worin  $\text{NH}^2$  gegen Chlor zu  $\text{C}\text{Cl}^2$ , welches Chlorkohlenoxydgas ist, vertauscht werden kann, so folgt, dass es dieselbe Rolle wie ein zusammengesetzter Salzbilder, von einem geringeren Grade elektronegativer Natur, spielen kann. Das Quecksilber vereinigt sich damit in zwei Verhältnissen, welche dessen Verbindungen mit Sauerstoff und Chlor proportional sind, und die niedrigere derselben hat aller Wahrscheinlichkeit nach dieselbe Farbe, welche das damit proportionale Oxydul besitzt. Die hier beschriebenen Verbindungen können dann entweder als doppelte Haloïdsalze betrachtet werden, oder, wozu die gelbe Verbindung zu führen scheint, als schwache basische Körper, von welchen die Haloïdsalze (vielleicht entdecken wir sie auch bei den Sauerstoffsalzen) basisch gemacht werden können, gleichwie wir finden, dass es durch Verbindung mit Sauerstoffbasen und Schwefelbasen geschieht. Die gelbe Verbindung ist dann analog mit basischem Quecksilberchlorid ( $= \text{H}\text{Cl} + 3\text{H}$ ), worin hier 1 Atom von der Sauerstoffbase durch 1 Atom Quecksilberamid ersetzt ist. Sie kann auch als aus zwei basischen Haloïdsalzen zusammengesetzt betrachtet werden, die durch 1 Atom Quecksilberoxyd basisch geworden sind, jedes für sich  $= (\text{Hg}\text{Cl} + \text{Hg}) + (\text{Hg}\text{NH}^2 + \text{Hg})$ . Im Uebrigen ist es ziemlich gleichgültig, wie man sich ihre Vertheilung vorstellen will.

Es ist erforderlich, diese Verbindungen benennen zu können. Betrachten wir das Amid, dessen Namen mit Kane in Amidogene umzuän-

dem ich keinen Grund finde, als einen Salz-  
 bilder, so müssen die Namen seiner Verbindungen  
 z. B. nach Chlorür und Chlorid gebildet werden.  
 Die beiden Verbindungen des Quecksilbers kön-  
 nen wir dann nennen *Quecksilberamidür* und *Queck-*  
*silberamidid*. — Es ist klar, dass das Aufsuchen  
 analoger Verbindungen bei andern einfachen Kör-  
 pern von grossem theoretischen Interesse wird.

Kane hat auch die gelblich weisse Verbin-  
 dung untersucht, welche durch Behandlung des  
 Quecksilberoxyds in der Wärme mit kaustischem  
 Ammoniak erhalten wird. Bei der Analyse fand  
 er sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Quecksilberoxyd . . . . .	90,28	3	90,315
Ammoniak . . . . .	4,10	2	4,727
Wasser . . . . .	5,62	2	4,958

Sie kann also zusammengesetzt betrachtet wer-  
 den aus  $2\text{HgO} + \text{HgNH}_2$ . Kane stellt dafür als  
 eine Möglichkeit folgende Formel auf:  $2\text{Hg} + \text{Hg}$   
 $\text{NH}_2 + 3\text{H}$ . Dabei kann der Einwand gemacht  
 werden, dass wasserhaltige Amidverbindungen  
 bis jetzt unbekannt sind, und dass der Gehalt an  
 Sauerstoff genau dem Gehalt an Quecksilber ent-  
 spricht. Diese Untersuchungen von Kane gehö-  
 ren meiner Ansicht nach zu den wichtigeren des  
 verflossenen Jahres.

Artus \*) hat gefunden, dass wenn Queck-  
 silberjodür unter Wasser dem unmittelbaren Ein-  
 flusse des Sonnenlichts ausgesetzt wird, es sich  
 dunkelolivengrün färbt, und das Wasser dann Jod-  
 Quecksilber-  
 jodür.

\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 63.

wasserstoffsäure enthält. Die neue grüne Verbindung ist also ein basisches Salz. Wie weit diese Zersetzung geht, ist nicht untersucht worden. Trocknes Quecksilberjodür verändert seine hellere grüne Farbe am Sonnenlicht nicht.

Quecksilber-  
jodid.

Böttiger\*) hat gefunden, dass das Quecksilberjodid durch Ammoniak in ein dunkelbraunes Pulver verwandelt wird; dieses ist noch nicht untersucht, aber es ist wahrscheinlich von analoger Beschaffenheit, wie Mercurius praecipitatus albus. Er fand, dass das Jodid auf nassem Wege krystallisirt erhalten werden kann, wenn man es mit einer Lösung von Salmiak digerirt, während deren Erkalten es in grossen regelmässigen, rothen Krystallen anschiesst. Auch wird es von einer Lösung des Salmiaks in Alkohol aufgelöst, und krystallisirt daraus beim freiwilligen Verdunsten.

Lassaigne\*) hat gefunden, dass, wenn man eine Lösung von Jod in Alkohol in kleinen Portionen nach einander mit einer Lösung von Quecksilberchlorid mischt, bis die Lösung farblos geworden ist, und dann in gelinder Wärme abdunstet, daraus ein Salz in farblosen, seidenglänzenden, concentrischen Nadeln anschiesst. Ist ein Ueberschuss von Jod vorhanden, so zieht sich öfters die Farbe der Krystalle in's Rosenrothe, welche Farbe aber durch erneuerte Auflösung verschwindet. Dieses Salz kann unverändert sublimirt werden, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und besteht aus 97,88 Procent Chlorid und 2,12 Procent Jod. Lassaigne nimmt an,

\*) Journ für pract Chemie VIII, 481.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 106.

dass es aus 1 Atom Jod auf 20 Atome Chlorid bestehe. Was dies für eine Verbindungsart sein mag, ist schwer zu sagen.

Rammelsberg \*) hat das Cyanquecksilberkalium untersucht. Es krystallisirt in Octaëdern, welche aus 1 Atom von jedem Salze bestehen  $=K\text{-Cy} + Hg\text{-Cy}$ , ohne Krystallwasser. Dieses ist dieselbe Zusammensetzung, welche Defosses fand, nach diesem krystallisirt das Salz in Blättern und enthält 1 Atom Krystallwasser.

Cyanquecksilberkalium.

Jackson \*) hat dasselbe Salz untersucht und es in Octaëdern krystallisirt gefunden. 100 Theile kaltes Wasser lösen 23 Theile Salz auf. Er hat Doppelsalze hervorgebracht des Cyanids mit Cyanüren von Natrium, Barium, Strontium, Calcium und Magnesium, wenn die Lösung des Cyanids mit den Cyanüren derselben vermischt und verdunstet wurde. Alle, Calcium ausgenommen, schossen in Octaëdern (?) an, und decrepitierten beim Erhitzen. Die Lösung derselben wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt. Salpetersaures Silberoxyd fällte Cyansilber-Quecksilber mit weißer Farbe. Die von ihm angeführten Analysen sind alle unrichtig. Das Natriumsalz enthielt 12, das Bariumsalz 18, und das Calciumsalz 5,3 Procent Wasser.

Harff \*\*) hat das Verhalten der Quecksilberoxyde zu Pflanzensäuren untersucht, nämlich zu Essigsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Brenzweinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure,

Quecksilbersalze mit organischen Säuren.

\*) Poggend. Ann. XXXVIII. 374.

\*\*) Pharmac. Centralblatt, 1836, S. 350.

\*\*) Archiv der Pharmacie, V, 246. Pharmac. Centralblatt 1836, No. 20 - 23.

Benzoëssäure, Bernsteinsäure, Galläpfelsäure, Gerbsäure, Schleimsäure, Camphorsäure, Korksäure, Oelsäure, Margarinsäure und Talgsäure. Die meisten von diesen Salzen sind analysirt und das Resultat mit dem der Rechnung verglichen worden. Ferner hat er ihr Verhalten zu Ammoniak untersucht. Bei einigen, z. B. Oxalsäure und Weinsäure, hat er auch deren Doppelsalze mit Alkalien untersucht. Diese Arbeit ist für die Kenntniss der vielen früher unbekannt gewesenen Salze der Art von grossem Nutzen. Es würde aber zu weitläufig werden, hier die Einzelheiten derselben anzuführen, in Betreff welcher ich daher auf die Abhandlung verweise, und begnüge mich hier mit der Anführung der allgemeinen Resultate: Die *Oxydulsalze* sind beinahe alle ohne Ausnahme farblos, werden aber in feuchtem Zustande im Sonnenlichte grau. Sie sind wenig oder gar nicht in Wasser löslich, und, wenn sie damit gekocht werden, zersetzen sie sich, entweder in ein löslicheres saures und in ein basisches unlösliches Salz, oder in Metall und Oxydulsalz. Die etwas löslichen besitzen einen metallischen Geschmack. Kaustisches Kali scheidet aus ihnen das Oxydul mit schwarzer Farbe. Kaustisches Ammoniak ertheilt ihnen ebenfalls eine schwarze Farbe, aber der Niederschlag enthält Ammoniak. Die schwarze Verbindung, welche dabei gebildet wird, ist nach folgender Formel, worin  $\bar{S}$  die Säure bedeutet, zusammengesetzt:  $\text{Hg}\bar{S} + 3\text{Hg} + \text{NH}_3$ . (Dabei darf man vermuthen, dass mit Bezug auf die vorhin angeführten Untersuchungen von Kane, die richtige Formel ent-

weder  $(\text{Hg}\bar{\text{S}} + \text{Hg}) + (\text{HgNH}^2 + \text{Hg})$  oder  $\text{Hg}\bar{\text{S}} + 2\text{Hg} + \text{HgNH}^2$ , und dass sie also mit der gelben Quecksilberchloridverbindung analog zusammen gesetzt sei.) Von diesem Verhalten machen jedoch Galläpfelsäure und Gerbsäure dadurch eine Ausnahme, dass in das Salz der ersteren Säure 5, und in das der letzteren 4 Atome Oxydul auf 1 Atom der Säure und 1 Atom Ammoniak eingehen. Wenn diese schwarzen ammoniakhaltigen Verbindungen in Salpetersäure aufgelöst werden, so zieht diese die Säure und einen Theil des Oxyduls aus, und lässt eine weisse, ammoniakhaltige Verbindung von Salpetersäure und Ammoniak zurück. Kaustisches Kali entwickelt daraus Ammoniak, und lässt reines Oxydul zurück. Keins von diesen Oxydulsalzen enthält chemisch gebundenes Wasser. Einige von ihnen können sublimirt werden, wiewohl nicht ohne partielle Zersetzung, die meisten werden dabei gänzlich zersetzt und geben metallisches Quecksilber. Die *Oxydsalze* sind meistens krystallinisch, gewöhnlich farblos, luftbeständig, löslicher in Wasser, und werden durch Kochen damit in ein unlösliches basisches und in ein lösliches saures Salz zersetzt. Kali scheidet daraus das Oxyd ab. Ammoniak bildet damit eine Ammoniakverbindung, deren Formel ganz dieselbe ist, wie die für die Oxydulverbindung, wenn Quecksilberoxyd darin an die Stelle des Oxyduls gesetzt wird (also alle wahrscheinlich analog mit dem gelben Körper, worin Mercurius praecipitatus albus durch Wasser verwandelt wird.) Diese sind etwas löslich in Wasser, wenn die Oxydulverbindungen unlös-

lich sind. Die Oxydsalze sind alle wasserfrei, mit Ausnahme des benzoësauren, welches 1 Atom Wasser enthält. Theils werden sie von stärkeren Säuren vollkommen aufgelöst, theils bleibt das Salz der stärkeren Säure ungelöst, wenn dieses schwer löslich ist.

Cyansilberkalium.

Rammelsberg \*) hat das Cyansilberkalium untersucht. Dieses Salz krystallisirt in Octaëdern und bisweilen in federartig gestreiften Tafeln. Die Seiten der Octaëder haben bisweilen treppenförmige Vertiefungen. Das Salz ist wasserfrei und besteht aus  $K\text{Cy} + Ag\text{Cy}$ .

Cyanplatin.

Döbereiner \*\*) hat verschiedene interessante Verhältnisse bei dem blauen Doppelsalze, welches durch Eintröpfeln von Cyanplatin kalium in eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erhalten wird, aufgefunden. Nach ihm ist diese blaue Verbindung ein Tripelsalz, welches aus salpetersaurem Quecksilberoxydul und Cyanplatin kalium in einem noch unbekannten Verhältnisse besteht. Chlorwasserstoffsäure entwickelt daraus salpetrige Säure, und auf Platinblech verpufft es. Wird der blaue Niederschlag mit salpetersäurehaltigem Wasser zum Kochen erhitzt, so wird das Oxydulsalz ausgezogen und der Niederschlag wird weiss. Diesen weissen Körper hat Döbereiner untersucht und aus 48 Theilen Platincyanür und 52 Theilen Quecksilbercyanid =  $Hg\text{Cy} + Pt\text{Cy}$ , zusammengesetzt gefunden. Uebergiesst man diesen weissen Rückstand mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und überlässt ihn damit der freiwilligen Verdunstung bei gelinder Wärme, so wird

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 376.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII, 545.

er wieder schön blau, und nach fortgesetztem Abdunsten orangeroth. Die letztere Verbindung enthält salpetersaures Quecksilberoxyd, und liefert mit kaustischem Kali Quecksilberoxyd ohne alle Beimischung von Oxydul, und in der alkalischen Lösung bleibt das Cyanplatinkalium zurück.

Wird die Verbindung von Quecksilbercyanid mit Platincyanür in einer Retorte erhitzt, so wird das Cyanid zersetzt. Man erhält Quecksilber und Cyangas, während Platineyanür, welches gelindes Glühen erträgt, in der Retorte zurückbleibt, in Gestalt eines schönen grüngelben Pulvers, welches in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich ist. Beim Verhrehen an der Luft hinterlässt es 78 bis 79 Procent Platin.

Zersetzt man das erwähnte Doppelcyanür Cyanid durch Schwefelwasserstoff, so bleibt in der Lösung das Platincyanür mit einem Doppelatom Cyanwasserstoff chemisch verbunden zurück =  $\text{Pt-Cy} + \text{H-Cy}$ . Diese Flüssigkeit reagirt auf freie Säure. Beim Verdunsten in gelinder Wärme bis zur Trockne hinterlässt sie eine grüngelbe, auf der Oberfläche metallisch glänzende, in's Gelbe oder Rothe spielende Masse, die in feuchter Luft zerfließt und von wasserfreiem Alkohol aufgelöst wird. Mit Alkali bildet sie Doppelcyanüre. Beim langsamen Verdunsten in trockner Luft oder über Schwefelsäure, krystallisirt sie in sternförmig gruppirten Nadeln, die zwischen goldgelb und kupferroth besonders schön irisiren. Von Sonnenlicht werden sie nicht verändert und ertragen + 100° ohne zersetzt zu werden. Darüber erhitzt, liefern sie Cyanwasserstoffsäure, während Cyanür zurückbleibt. Wird eine Auflösung davon in Al-



kohol mit Salpetersäure vermischt, auf einer Glasplatte bis zur Trockne verdunstet, und hierauf stark erhitzt, so bekommt man einen ausgezeichnet schönen Platinspiegel.

Auch Iridium soll eine gleichartige Verbindung liefern.

Zinnchlorür  
mit Platin-  
chlorür.

Kane\*) hat gefunden, dass Zinnchlorür und Platinchlorür in zwei, ihren Proportionen nach noch nicht bestimmten Verhältnissen verbunden werden können. Die Verbindung, welche am meisten Platin enthält, ist olivengrün, krystallinisch und zerflüsslich. Durch Verdünnung ihrer Auflösung mit viel Wasser wird sie gefällt und liefert ein Gemisch von den Oxydulen der Metalle, während sich in der Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure bildet. Die mit weniger Platin ist roth, in wenig Wasser mit rother Farbe löslich, wird aber durch eine grössere Menge gefällt und gibt einen chocoladebraunen Niederschlag, welcher ein basisches Doppelsalz von Platin- und Zinnchlorür mit Zinnoxidul ist. Dieses Pulver wird durch Ammoniak in schwarze, krystallinische Körner verwandelt, fängt beim Erhitzen Feuer und verbrennt wie Zinnoxidul, worauf ein Gemisch von Platin mit Zinnoxid zurückbleibt.

Jodgold.

Johnston\*\*) hat die Verbindungen des Goldes mit Jod untersucht. Tropft man eine Lösung von Goldchlorid in eine Lösung von Jodkalium, so fällt Goldjodür mit grüngelber Farbe nieder und die Lösung enthält Kaliumjodid, wovon sie eine braune Farbe besitzt. Tropft man dagegen Jod-

\*) Journ. für pract. Chemie, VII, 135.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 266.

kalium in Goldchlorid, so fällt ein Gemisch von Goldjodid und Jod nieder. Mischt man Goldchlorid mit einer vorher erwärmten Lösung von Jodkalium so lange der Niederschlag wieder aufgelöst wird, so schießen daraus beim Erkalten sehr schöne, goldgelbe Krystalle von Jodür an. Diese Krystalle enthalten eine kleine Menge fein zertheilten metallischen Goldes eingeschlossen. Um das Jodür völlig rein zu erhalten; muss man Goldchlorür bereiten und dieses in der Kälte mit Jodkalium in so geringem Ueberschuss, wie möglich, zersetzen, nach dem Waschen ist es ein blassgrünes Pulver. Löst man es in Jodkalium und lässt es krystallisiren, so erhält man wieder goldglänzende Krystalle, die aber die Farbe und den Glanz von Gold haben, dessen Jod in Verbindung mit Jodkalium geblieben ist. Bei  $+150^{\circ}$  fängt es an, Jod abzugeben, und lässt zwischen  $+300^{\circ}$  und  $+400^{\circ}$  reines Gold zurück.

*Goldjodid.* Dieses ist bis jetzt noch nicht bekannt gewesen. Man erhält es durch Eintröpfeln von Goldchlorid in verdünntes Jodkalium, wobei man dieses umschüttelt, so dass der Niederschlag wieder aufgelöst wird. Dabei wird anfänglich ein lösliches Doppelsalz gebildet, und hierauf, wenn mehr Chloridlösung hinzukommt, fällt das Jodid nieder, während am Ende die Flüssigkeit farblos wird. Das Jodid ist ein dunkelgrünes Pulver, welches beim Waschen unbedeutend zersetzt wird; von dem aber beim Trocknen Jod abdunstet, so dass zuerst Jodür und zuletzt Gold zurückbleibt. Das feuchte Pulver wird von Jodwasserstoffsäure aufgelöst und liefert beim freiwilligen Verdunsten schwarze Krystalle, die an der Luft

purpurfarben werden. Mit Ammoniak gibt es jodhaltiges Knallgold, mit anderen Jodsalzen aber Doppelsalze.

*Kaliumgoldjodid* wird erhalten, wenn 4 Atome Jodkalium und 1 Atom Goldchlorid zusammen in wenig Wasser aufgelöst und freiwillig verdunsten gelassen werden. Es krystallisirt in schwarzen, glänzenden, der Länge nach gestreiften, zweiseitig zugespitzten Nadeln, welche von Jodkaliumlösung und Jodwasserstoffsäure gelöst, von reinem Wasser aber in Gold und Kaliumsuperjodid zersetzt werden. Das Salz ist wasserfrei. In der Luft wird das Jodid zersetzt. Bei der trocknen Destillation geht das Jod weg und die Krystalle behalten ihre Form mit Goldglanz. Es besteht aus  $KI + AuI^3$ . Das *Natrium- und Ammonium-Goldjodid* krystallisiren über Schwefelsäure in stark glänzenden, schwarzen, vierseitigen Prismen. Sie zerfliessen an der Luft, besonders das Natriumsalz. Ein *Eisen-Goldjodid* wurde auch krystallisirt erhalten.

*Chemische  
Analysen.  
Chlor, Brom  
und Jod zu  
scheiden.*

O s a n n \*) hat Methoden zur quantitativen Scheidung von Chlor, Brom und Jod angegeben. In Betreff seiner Methode, Chlor und Brom zu trennen, muss ich auf seine Abhandlung hinweisen. Sie kann an Sicherheit mit der von Löwig (Jahresb. 1833 S. 160) verglichen werden. Seine Art, das Jod aus einem Gemisch von Chlor und Brom zu scheiden, besteht darin, dass man alle drei in eine Kaliumverbindung überführt, die drei Haloidsalze in Wasser auflöst, die Auflösung mit arseniger Säure oder arsenigsaurem Ammoniak

\*) Poggend. Ann. XXXIX, 370.

versetzt, und zur Trockne verdunstet worauf, die Verbindung von arseniger Säure mit Jodkalium ungelöst zurück bleibt. Sie wird dann durch Schwefelwasserstoff, und das Jodkalium mit einem Silbersalz zersetzt, wobei man Jodsilber erhält, welches gewogen werden kann. Wenn aber die Jodverbindung nicht ganz unlöslich in Wasser ist, wiewohl sie schwerlöslich ist, so scheint mir diese Methode nicht so scharf zu sein, wie die von Fuchs (Jahresb. 1835 S. 164) angegebene. Uebrigens muss bemerkt werden, dass Rose's Methode, ein Gemisch von Chlor und Jod quantitativ zu bestimmen (Jahresb. 1836 S. 197), mit derselben Sicherheit auch auf Chlor und Brom angewandt werden kann.

Smith\*) hat folgende Methode angegeben, um Baryterde und Strontianerde quantitativ zu scheiden. Die neutralen Salze derselben werden in viel Wasser aufgelöst und mit einer ebenfalls verdünnten Lösung von chromsaurem Kali (vermuthlich ist hier das neutrale gemeint) gefällt. Das Barytsalz fällt nieder und das Strontiansalz bleibt in der Lösung zurück, und wird mit oxalsaurem Ammoniak ausgefällt. Versuche, die mit bekannten Gemischen angestellt wurden, gaben ein genaues Resultat. Der Barytgehalt kann aus dem Gewicht des geglüheten chromsauren Salzes mit aller Sicherheit berechnet werden.

Baryterde  
und Strontianerde zu  
scheiden.

Antho n\*\*) wendet auf gleiche Weise neutrales wolframsaures Natron zur Scheidung der Kalkerde von Talkerde an. Eine verdünnte Lö-

Scheidung  
der Kalkerde  
und Talk-

\*) L. and E. Ph. Mag. VIII, 259.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, IX, 11.

erde, so wie  
der Talkerde  
und Thon-  
erde.

sung, welche jedoch keinen Ueberschuss von Säure enthält, aber Salmiak so wie auch überschüssiges Ammoniak enthalten kann, wird mit wolframsaurem Natron gefällt, und liefert neutrale wolframsaure Talkerde. Die Talkerde bleibt allein in der Flüssigkeit und kann daraus auf die gewöhnliche Weise gefällt werden. Inzwischen ist es zu bezweifeln, dass diese Methode bei Analysen dieselben Bequemlichkeiten darbietet, wie die Fällung mit oxalsaurem Ammoniak. Auch Thonerde und Talkerde können auf dieselbe Weise getrennt werden, weil die Thonerde allein gefällt wird. Weinsäure verhindert die Fällung, aber nicht Oxalsäure.

Trennung  
von Zink-  
oxyd und  
Manganox-  
ydul.

Richter \*) hat folgende Methode angegeben, Zinkoxyd und Manganoxydul zu scheiden. Das Gemisch von beiden wird aufgelöst in Salpetersäure, die Auflösung zur Trockne verdunstet und darauf die Niträte in einem Porcellantiegel erhitzt, bis kein Geruch von Salpetersäure mehr bemerkt werden kann. Dann wird das Gemenge von Zinkoxyd und Manganoxyd herausgenommen, zu Pulver zerrieben und in der Kälte mit verdünnter Essigsäure behandelt, worin sich das Zinkoxyd löst und das Manganoxyd zurückbleibt. Nachdem das Zinkoxyd aufgelöst ist, wird das Manganoxyd noch einmal in der Kälte mit verdünnter Essigsäure macerirt. Das darauf mit kohlenaurem Natron gefällte Zinkoxyd enthält keine Spur von Manganoxyd und in dem Manganoxyd kann kein Zink entdeckt werden.

---

\*) Journ. für pract. Chemie, IX, 139.

Gay-Lussac\*) hat bemerkt, dass Silber, welches auf nassem Wege geprüft werden soll, oft schwefelhaltig vorkommt. Ist dann die Salpetersäure, worin es aufgelöst wird, nicht hinreichend stark, so bleibt Schwefelsilber angelöst. Im Ansehen unterscheidet es sich von Gold, welches bisweilen angelöst bleibt, durch ein weniger grossflockiges Aussehen; es sinkt aber eben so leicht nieder. Man löst es leicht durch Zusatz von stärkerer Salpetersäure oder destillirter Schwefelsäure und Erhitzen im Wasserbade. Ohne diese Vorsichtsmassregel fällt der Silbergehalt zu niedrig aus.

Schwefelgehalt im Silber, welches auf nassem Wege geprüft werden soll.

Paton\*\*) empfiehlt, wenn es sich um die Auffindung von arseniger Säure in thierischen Substanzen handelt, aus der gemischten Auflösung die letzteren erst durch Galläpfelinfusion zu fällen, und hierauf das Arsenik durch Schwefelwasserstoff. Es ist ungewiss, welche Vorzüge diese Methode haben kann vor der von Taufflieb (Jahresb. 1836 S. 196), welcher die thierischen Substanzen mit einer Auflösung von Zinkoxyd in kaustischem Kali fällt.

Entdeckung der arsenigen Säure.

Marsh\*\*\*) hat eine andere Methode vorgeschlagen, die Aufmerksamkeit verdienen dürfte, wenn sie anders bei einem sehr kleinen Arsenikgehalt glückt. Diese Methode hat zum Princip, das Arsenik in Arsenikwasserstoff zu verwandeln, was nach seinen Versuchen sehr leicht gehen soll, wenn man die Masse, worin man Arsenik

\*) Ann. de Ch. et de Ph. LXIII, 334.

\*\*) Journ. de Ch. med. 2. Serie, II, 524.

\*\*\*) Ed. New Phil. Journ. XXI, 229.

vermuthet, sauer macht und dann Zink einlegt. Das entwickelte Wasserstoffgas wird dann arsenikhaltig. Er hat dazu recht passende Apparate ausgedacht, benutzt aber das Gas nicht gut, um das Arsenik zu entdecken. Er sammelt das Gas, lässt es aus einer feinen Oeffnung ausströmen und zündet es an, worauf entweder eine Glasscheibe über die Flamme gehalten wird, auf welcher sich dann metallisches Arsenik niederschlägt, oder er leitet sie in eine an beiden Enden offene Glasröhre, in welcher sich dann sowohl metallisches Arsenik als auch arsenige Säure verdichtet. Marsh hat jedoch in diesem Falle eine Eigenschaft des Gases übersehen, deren man sich mit weit grösserer Sicherheit bedienen kann, nämlich die, dass man das Gas durch ein Rohr leitet, welches auf einer Stelle glühend gehalten wird, wodurch das Arsenikwasserstoffgas zersetzt wird in Arsenik, welches sich etwas entfernt an einer kälteren Stelle des Glases absetzt, und in reines Wasserstoffgas, welches weggeht. Auf diese Weise bedarf man keines anderen Apparats, als einer gewöhnlichen Gasentwickelflasche, aus welcher man das Gas in dem Maasse, als es gebildet wird, durch ein Glasrohr, welches man über einer Spirituslampe glühend erhält, leitet. Will man der grösseren Sicherheit wegen ein wenig gewogenes, mit Wasserstoff reducirtes Kupfer in die Röhre auf die glühende Stelle legen, so bekommt man weisses Arsenikkupfer, und man kann mit der äussersten Genauigkeit das Arsenik wägen, welches in dem Gase enthalten war.

Ich löste einen Milligramm weissen Arsens in ein wenig verdünnter Schwefelsäure auf, ver-

dünnte diese Lösung bis auf den Raum von etwa 6 Unzen Wassers, und leitete das erhaltene Wasserstoffgas über ein Stück gewogenen, vorher mit Wasserstoffgas reducirten Kupfers, welches in einer engen Glasröhre glühend erhalten wurde; die Reaction auf Arsenik fiel ganz deutlich aus. Der vordere Theil des Kupfers wurde silberweiss und roch stark nach Arsenik, als er vor dem Löthrohr erhitzt wurde. Als der Versuch mit einem Centigramm arseniger Säure angestellt wurde, so wurden ungefähr  $\frac{2}{3}$  von dem darin befindlichen Arsenik mit Kupfer verbunden erhalten. Hiernach scheint es dass, wenn diese Probe auch nicht quantitativ anwendbar ist, sie doch in qualitativer Beziehung alle Aufmerksamkeit verdient, und mehr wird in gerichtlichen Fällen nicht verlangt.

Simon\*) hat vorgeschlagen, zur Reduction des Arsensulfids, anstatt der kohlehaltigen Kalkerde aus verbrannter weinsaurer Kalkerde, sich der aus Kalkerdehydrat bereiteten kaustischen Kalkerde zu bedienen, diese auf das Arsensulfid zu legen und zu glühen, bevor das letztere in Dampfform dadurch geleitet wird. Aber auch diese Methode hat die Unbequemlichkeit, dass die Kalkerde vorgestossen wird und daher oft zurück geführt werden muss, und man in jeder Hinsicht mit kaustischer Kalkerde nur einen Theil des Arsensiks bekommt. Mit aller Bequemlichkeit wende ich eine lockere, mit einer Lauge von kohlensaurem Natron getränkte, dann getrocknete, und in einem bedeckten Tiegel gelinde geglühte



**Kohle an.** In ein, an dem einen Ende zugeschmolzenes Rohr von einer halben Linie inneren Durchmessers wird zuerst das Schwefelmetall gelegt, und darauf  $\frac{1}{2}$  bis 1 Zoll lang Stückchen von dieser Kohle, welche oben zusammengepackt werden; darauf wird das Rohr vor der Kohle in eine feine Spitze ausgezogen, so dass das Ganze folgendes Ansehen hat:

worin *a* das

Schwefelarsenik



*b* ist, *b* die natronhaltige Kohle, und *c* das ausgezogene Ende der Röhre. *b* wird mit einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzug erhitzt, bevor *a* in die Flamme geführt wird. Das Schwefelmetall vereinigt sich mit dem Natron ohne Reduction, aber während der Glühhitze, wobei die Röhre auf einem Triangel ruhen muss, da sie erweicht, bildet die Kohle allmählig Schwefelnatrium auf Kosten des Schwefels des Arseniks, und das Arsenik wird vollständig in das ausgezogene Rohr *c* sublimirt. Es ist klar, dass dieselbe Methode auch für die arsenige Säure in Anwendung gebracht werden kann. Diese Methode hat vor der von Liebig mit Kalkerde und Kohle keinen andern Vorzug, als dass die Masse ruhig liegt, und dass die Natronkohle in wenigen Minuten in einem Platintiegel für diesen Zweck bereitet werden kann.

Einfache Analyse des Kanonenmetalls.

Sobrero \*) hat eine einfache Analysirmethode des Kanonenmetalls, welches aus Zinn und Kupfer besteht, angegeben. Gewöhnlich wird die Analyse mit Salpetersäure gemacht; das Zimmoxyd

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 171.

aber, was dann erhalten wird, ist kupferhaltig, und giebt den Zinngehalt zu gross, wiewohl dieser Fehler sehr unbedeutend ist. Sobrero leitet trocknes Chlorgas über Feilspäne des Metalls. Bei einer gelinden Wärme fängt die Absorption des Gases an, und die Masse erhält sich dann von selbst warm; gegen das Ende wird sie durch gelinde Erhitzung unterstützt, wobei das Zinnchlorid abdestillirt und gesammelt wird, und das Kupferchlorid bleibt in dem Gefäss zurück. Der Versuch wird bequem in einer Kugel, die an eine Barometerröhre geblasen ist, angestellt.

Suekow \*) hat die Aufmerksamkeit auf fehlerhafte Angaben gerichtet, die bei Löthrohrversuchen durch die Hervorbringung von 2 Complementfarben in der Glasperle entstehen können; z. B. wird von Mangansuperoxyd und Kupferoxyd, wenn sie in einer gewissen und kleinen Menge gemischt sind, die Glasperle in Oxydationsfeuer farblos, und im Reductionsfeuer zeigt sich daran nur die Reaction von Kupfer. So können Kobaltoxyd und eisenhaltige Wolframsäure, Uranoxyd und Manganoxyd einander die Farben wegnehmen. Diese Umstände gelten jedoch nur für einen gewissen Fluss, und werden durch einen andern leicht entdeckt.

Einwirkung  
der Comple-  
mentfarben  
bei Löthrohr-  
Versuchen.

Branner hat bei seinen Versuchen über die Untersuchung der atmosphärischen Luft, sowohl auf ihren Wassergehalt als auch Sauerstoffgehalt, sich des Saugens mittelst ausfliessenden Wassers bedient, was gewiss die beste und bequemste Art ist, Gas mit einer gewünschten Schnelligkeit über

Apparate.  
Saugapparat.

\*) Poggend. Ann XXXIX, 326.

Körper zu leiten, die man der Einwirkung des Gases aussetzen will. Nachdem man nun Caoutchouc mit Hilfe von Wasserdämpfen zu grösseren Ballons von völliger Dichtigkeit ausblasen kann, ist nichts leichter, als zuerst das Gas in dem Ballon aufzufangen, und dann durch Saugen von Wasser die Schnelligkeit des Durchgangs des Gases durch den Apparat zu bestimmen. Brunner hat in dieser Hinsicht einen Saugapparat von grösser Bequemlichkeit und Anwendbarkeit erfunden. Man findet ihn in Poggendorff's Annalen Bd. XXXV. p. 264 ausführlich beschrieben und abgebildet. Er gestattet mannigfaltige Anwendungen, z. B. zu eudiometrischen und hygrometrischen Versuchen, zur Bestimmung der Kohlensäure und anderer in der Luft enthaltener Substanzen, zum Abdampfen und Austrocknen, zu Verbrennungs-Versuchen in allen Fällen, wo die Verbrennungsproducte flüchtig sind und im freien Raume nicht aufgesammelt werden können, in welcher Beziehung Brunner Versuche über die Verbrennung von Schwefel, Phosphor und Kohle, und über die Erzeugung und Bereitung ihrer Säuren angestellt und beschrieben hat, wie denn überhaupt die Anwendung dieses Princip's wahrscheinlich einen wichtigen Beitrag zu den Methoden bei der Ausführung genauer Untersuchungen künftig ausmachen dürfte.

Kohlensäure-  
gas von  
schwefligsau-  
rem Gas und  
Schwefel-

Gay-Lussac \*) hat eine sehr einfache Art beschrieben, um schwefligsaures Gas und Schwefelwasserstoffgas von Kohlensäuregas zu scheiden. Sie besteht darin, dass man das Ende

(\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 333.

eines zugeblasenen Glasrohrs von der Art, wie sie gewöhnlich als Rührstäbe gebraucht werden, in Mehlkleister taucht und sie dann in gröblichem Pulver von Braunstein rollt. Wenn die Masse trocken ist, sitzt der Braunstein fest an. Man bringt sodann das mit Braunstein umgebene Ende in das Gas, worauf sogleich die Absorption anfängt, und, wenn sie beendet ist, wird der Glasstab herausgezogen. Bisweilen, wenn die Absorption rasch gewesen ist, erfordert es die Vorsicht, ein anderes Rohr der Art einzubringen, um zu erfahren, ob kein Theil des absorbirbaren Gases übrig geblieben ist.

wasserstoff-  
gas zu schei-  
den.

Dasselbe soll auch mit Stickoxydgas glücken.

Stickoxyd-  
gas mit Koh-  
lensäuregas.

Fritzsche \*) hat einen kleinen zweckmässigen Apparat zur Analyse kohlensaurer Salze beschrieben. Man bläst an ein Barometerrohr zwei Kugeln dicht neben einander von erforderlicher Grösse, und schmilzt das Rohr zwischen ihnen schwach zusammen, so dass die Oeffnung desselben ein wenig enger wird. Beide Enden werden aufwärts gebogen, und der Apparat an einem, beide Enden fassenden Metalldrath aufgehangen. In die eine Kugel wird das kohlensaure Salz und in die andere die Säure eingewogen. Jedes Ende wird mit einer, mit Chlorcalcium gefüllten, Röhre mittelst eines Korks versehen, und der Apparat gewogen. Darauf lässt man die Säure in kleinen Portionen auf das kohlensaure Salz fliessen. Das Kohlensäuregas geht durch das Chlorcalcium aus beiden Enden weg, und, wenn das kohlensaure Salz aufgelöst ist, lässt man trockne Luft durch

Apparat zur  
Analyse koh-  
lensaurer  
Salze.

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 305.

den Apparat gehen, um das zurückgebliebene Kohlensäuregas auszutreiben, worauf sich der Kohlensäuregehalt aus dem Gewichts-Verlust ergibt.

Apparat zur  
Digestion mit  
flüchtigen  
Flüssigkeiten.

Zenneck\*) und Mohr\*\*) haben Apparate zur Extraction mit flüchtigen Flüssigkeiten beschrieben. Beide bestehen in einer, oben auf das Digestions-Gefäss gestellten Kühlgeräthschaft, von welcher das Verdichtete wieder zurückfließt. Der Apparat von Mohr ist der einfachste und besteht in einem engen Rohr, welches mit einem weiteren umgeben ist, worin sich kaltes Wasser befindet, welches man durch einen steten Strom erneuern lassen kann. — Die einfachste Art für diese Digestionen ist jedoch ohne Zweifel ein Wasserbad, dessen Temperatur bei dem Siedepunkte der flüchtigen Flüssigkeit stationär erhalten wird, und wobei die Digestion in einem völlig verschlossenen Gefäss möglich ist.

Vorrichtung  
zum Bohren  
von Löchern  
durch Körper.

Mohr \*\*\*) hat eine einfache und sehr gute Methode beschrieben, um Löcher durch Körper zu bohren. Man lässt sich durch Zusammenlöthen der Kanten Cylinder von Eisenblech machen, von abnehmendem Durchmesser, so dass sie in einander passen, z. B. eine Anzahl von 12 Stück. Diese werden nun in Bohrer für Löcher von verschiedener Grösse verwandelt, auf die Weise, dass sie an dem einen Ende mit einer halbrunden Feile zu einer sägeförmig scharfen Kante zugeschärft werden. An dem andern Ende biegt man die Kanten um, um beim Bohren mit der Hand

\*) Centralblatt, 1836, 411.

\*\*) Centralblatt, 1836, 742.

\*\*\*) Ann. der Pharmacie, XXI, 92.

aufdrücken zu können, oder man befestigt daran ein rundes hölzernes Heft, oder, wenn man eine Drehbank zur Hand hat, befestigt man sie in die Patrone derselben. Mit Hülfe dieser Cylinder bohrt man mit grosser Leichtigkeit ein ganz glattes Loch in einen Kork, und das ausgebohrte Stück wird mit dem nächstfolgenden Rohr herausgestossen, und bildet einen guten schmälern Kork. Bedarf man dünne, hohle Korkcylinder, so bohrt man erst ein Loch mit einem Rohr von einer gewissen Dicke, und hierauf ein anderes, wobei man den Cylinder in das Rohr bekommt.

Dabei wird man nicht durch Korkspäne belästigt. Um die Bohrer von recht passender Grösse wählen zu können, hat man die Cylinder nummerirt, bohrt damit ein Loch in eine Korkscheibe, und nummerirt auch diese Löcher, da man dann mit dem Glasrohr, welches in einem Kork befestigt werden soll, das am besten passende Loch prüfen kann.



## Mineralogie.

**Krystall-  
lehre.**

v. Kobell\*) hat seine Ansichten in der Krystalllehre mitgetheilt, worin er die Begriffe über Krystallsystem und Krystallreihen, über Grundformen und deren Entstehung, und über die Entstehung secundärer Gestalten zu bestimmen sucht. Er gibt eine Eintheilung der Krystalle nach ihren physischen Eigenschaften und begleitet sie mit Anmerkungen und Ansichten aus den krystallographischen Arbeiten von Rose, Naumann und Mohs. In Betreff alles dieses muss ich auf seine Abhandlung verweisen.

**Einfluss der  
Krystall-  
struktur auf  
die elektri-  
sche Polari-  
tät der Kry-  
stalle.**

G. Rose\*\*) hat das Verhältniss der Krystallform zu der elektrischen Polarität beim Turmalin untersucht. Diese interessante Arbeit enthält die Beschreibung der Turmaline von 25 verschiedenen Orten. Die Abänderungen der Form, welche dieselben darbieten, sind einzeln beschrieben und abgebildet. Die Krystallform des Turmalins ist bekanntlich rhomboëdrisch. Die Krystalle sind Combinationen von 3-, 6- und 12seitigen Prismen mit Rhomboëdern, Scalenödern und quer abgestumpfter Endfläche. Das allgemeine Resultat in Betreff des Verhältnisses der Krystallform zur Polarität ist: *dass das Ende des Krystalls, wo die Flächen des Haupt-Rhomboëders von den*

---

\*) Journ. für pract. Chemie, VII, 153.

\*\*) Poggend. Ann. XXXIX, 285.

*Seitenflächen des dreiseitigen Prisma's ausgehen, beim Erkalten negativ, und die, wo die Flächen des Rhomboëders auf die Seitenkanten des Prisma's aufgesetzt sind, positiv werden, und dass es sich beim Erhitzen umgekehrt verhält.* In einer grossen Menge von Fällen ist dieses Verhalten deutlich; wo es aber in Rücksicht auf die grössere Mannigfaltigkeit der Combinationen undeutlich ist, kann es jedoch abgeleitet werden.

Ehrenberg \*) hat unter dem zusammengesetzten Mikroskop die Form der kleinsten Theilchen von solchen Mineralien untersucht, welche für getrocknete Niederschläge gehalten werden können, als z. B. Kreide, Thon, Porzellanthon, Meerschäum u. s. w. Die kleinsten Theilchen haben nicht einerlei Form. Einige bestehen aus feinen, rundlichen Körnern, bei andern sind sie oder scheinen sie zu feinen Stangen zusammengewachsen zu sein, welche bündelweise zusammengewachsen liegen; andere bilden ovale oder runde Scheiben, von denen indessen gesagt werden kann, dass sie aus diesen Stangen, die concentrisch um einander gebogen sind, gebildet sind.

Aggregationszustand von Mineralien mit erdlichem Bruch.

G. Barruel \*\*) hat unter dem Namen *Nussierit* ein neues Mineral aus der Grube Nussières bei Beau-jeu, Dep. du Rhone beschrieben. Es kommt theils in Warzen, theils in sehr abgestumpften Rhomboëdern vor, besitzt eine graue, gelbe oder grünliche Farbe, schwachen Fettglanz und einen splittrigen Bruch. Spec. Gew. 5,0415. Gibt vor dem Löthrohr kein Wasser aus, und löst sich leicht in Salpetersäure. Es enthält:

Neue Mineralien.  
Nussierit.

\*) Poggend. Ann. XXXIX, 100.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 217.



sche Resultat passt einigermaßen zu den Angaben der Formeln; aber ich wiederhole, was ich schon so oft geäußert habe, dass die Formeln, welche nicht Bilder der theoretischen Zusammensetzungs-Ansicht sind, die man sich machen kann, ohne allen Werth sind. Um von Thomson's Methode einen Begriff zu geben, will ich die Formel des Huronits (siehe unten die Analyse) anführen  $= MS^2 + 3\frac{1}{2}CS^2 + 1\frac{1}{2}fS^2 + 22AS^2 + 5\frac{1}{2}Aq$ . Nach der Art, wie ich glaube, dass die Zusammensetzungsweisen beurtheilt werden können, gibt Thomson's Resultat ziemlich die folgende Formel:

$$\left. \begin{array}{l} C \\ M \\ f \end{array} \right\} S^2 + 4AS + Aq. \text{ Auf diesen Grund ha-}$$

be ich Thomson's Zahlenresultate berechnet und, so gut es sich hat machen lassen wollen, eine wahrscheinliche Zusammensetzungsweise aufzufinden gesucht. Ich weiss sehr wohl, dass eine solche Berechnung eine zwecklose Arbeit gewesen sein kann, wenn die Mineralien, wie es sicher oft der Fall gewesen ist, mechanische Gemenge von mehreren sind, oder wenn die Analysen, was wohl auch nicht so unwahrscheinlich ist, nicht mit der Genauigkeit gemacht worden sind, welche für die Berechnung nothwendig ist. Alles zusammen genommen kann also nur als eine Anheimstellung für künftige Prüfung durch mineralogische Untersuchung und chemische Analyse betrachtet werden. Ich habe so oft nach Thomson gearbeitet und abweichende Resultate erhalten, dass ich überzeugt bin, keine von seinen Angaben könne ungeprüft

Thonerde . . . . .	3,460
Eisenoxydul . . . . .	0,450
Feuchtigkeit . . . . .	0,565

Thomson berechnet daraus die Formel  $\text{Ca}\ddot{\text{S}} + 5\text{Ba}\ddot{\text{S}}$ . In einem anderen Mineral derselben Art und diesem gleichend, aber aus dem Steinkohlensandstein zwischen Leeds und Harrogate herrührend, fand Thomson 1 Atom schwefelsaurer Kalkerde und  $4\frac{1}{2}$  Atome schwefelsaurer Baryterde.

2. *Schwefelsaure und kohlensaure Baryterde.* Dieses Doppelsalz kommt natürlich in der Grube Brownley-Hill in Cumberland vor. Es ist schneeweiss, krystallisirt in grossen 6seitigen Prismen mit stumpfer 6seitiger Zuspitzung, aber ohne recht deutliche Durchgänge. Spec. Gew. 4,141. Es besteht aus  $\text{Ba}\ddot{\text{S}} + 2\text{Ba}\ddot{\text{C}}$ , mit einer geringen Spur kohlensaurer Kalkerde.

3. Eine Varietät von Barytocalcit ( $= \text{Ba}\ddot{\text{C}} + \text{Ca}\ddot{\text{C}}$ ) Jahresb. 1837 S. 178, ist auch von Thomson gefunden worden. Sie ist von Alstonmoor, in schneeweissen, doppeltsechseckigen Prismen von 3,718 spec. Gew. krystallisirt und besteht aus  $\text{Ca}\ddot{\text{C}} + 2\text{Ba}\ddot{\text{C}}$ .

4. *Williamsit*  $= \text{Zn}^{\text{S}}\ddot{\text{Si}}$  ohne Wasser, von einem nicht angeführten Ort der Schweiz. Er bildet formlose Massen, die mit kleinen Krystallen besetzt sind, die rechtwinklige 4seitige Prismen zu sein scheinen. Seine Farbe ist gelb bis ins Braune; sie rührt von einer Einmischung von  $1\frac{1}{2}$  Procent Eisenoxyds her.

Früher bekannte Mineralien.

Löwe \*) hat die bei Příbram in Böhmen vorkommende schöne, braune, strahlige

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 161.

Blende untersucht und gefunden, dass sie 2 Procent Schwefelcadmium (Cd), 3½ Procent Schwefel-eisen in minimum (Fe) und 94½ Procent Schwefelzink enthält.

*Schwefel-  
metalle.  
Strahlige  
Blende.*

Kudernatsch \*) hat die Zusammensetzung des Zinnkieses von Cornwall untersucht und ihn bestehend gefunden aus:

*Zinnkies von  
Cornwall.*

Schwefel . . . . .	29,64
Zinn . . . . .	25,55
Kupfer . . . . .	29,39
Eisen . . . . .	12,44
Zink . . . . .	1,77
Fremde Bergart . . . . .	1,02
	<hr/> 99,81

Aus dieser Analyse folgt, dass der Zinnkies ein Zinnschwefelsalz ist, welches das Zinn in demselben Schwefelungsgrade, wie in dem Musivgold, enthält, und dessen Formel Kudernatsch

ausdrückt mit  $\left. \begin{matrix} \text{Fe}^2 \\ \text{Zn}^2 \end{matrix} \right\} \text{Sn} + \text{Cu}^2 \text{Sn}$ . Hierbei ver-

dient jedoch bemerkt zu werden, dass es möglich wäre, dass das Eisen und Zinn darin vorkomme in Gestalt von Fe und Sn. Es ist nicht ganz unwahrscheinlich, dass das Verhältniss wirklich ein solches ist; weil, wenn das Mineral 20 Procent Fe enthielte, man erwarten müsste, dass concentrirte Chlorwasserstoffsäure daraus Schwefelwasserstoff sehr rasch entwickele. Aber auch das fein pulverisirte Mineral liefert beim Kochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure nur ge-

\*) Poggend. Ann. XXXIX, 146.

ringe Spuren von Schwefelwasserstoff. Die Zusammensetzung kann dann gleichwohl  $\text{Cu}\text{Sn} + \text{Pb}\text{Sn}$  sein, vielleicht mit  $\text{Zn}\text{Sn}$  mechanisch gemengt.

**Plagionit.**

Derselbe \*) hat den Plagionit einer neuen Analyse unterworfen. Im Jahresb. 1835 S. 173 führte ich die Analyse an, welche von H. Rose angestellt worden ist und zu einer Zusammensetzungsformel führte, die nach meiner Ansicht wenig wahrscheinlich ist, nämlich  $\text{Pb}^4\text{Sb}^3$ . Wie man auch diese Zusammensetzung drehen mag, so erhält man darin nicht, was bereits bekannten Verbindungs-Verhältnissen entspricht. Gibt man die Formel  $\text{Pb} + 3\text{Pb}\text{Sb}$ , so ist der basische Zustand ungewöhnlich. Die Formel  $\text{Pb}\text{Sb} + \text{Pb}^3\text{Sb}^2$ , welche eine Verbindung von einem Atom neutralen (Zinkenit) mit einem Atom basischen (Jamesonit) Salz anzeigt, hat auch kein recht erwiesenes entsprechendes Beispiel. Inzwischen hat Kudernatsch die Analyse von Rose wiederholt und ganz gleiche Resultate erhalten, nämlich:

	Kudernatsch.	H. Rose.
Blei . . . . .	40,98	40,52
Antimon . . . . .	37,53	37,94
Schwefel . . . . .	21,49	21,53

**Jamesonit**  
von Estremadura.

Graf Schaffgotsch \*\*) hat einen Jamesonit von Valencia d'Alcantara in Estremadura analysirt. Er ist grau, metallisch glänzend, mit kry-

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 588.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 403.

stallinischen Durchgängen, und von 5,616 spec. Gew. Er enthält:

Blei . . . . .	39,971
Antimon . . . . .	32,616
Schwefel . . . . .	21,783
Eisen . . . . .	3,627
Wismuth . . . . .	1,053
Zink . . . . .	0,421
	<u>99,475</u>

Schaffgotsch betrachtet dieses Mineral als ein Gemisch von Jamesonit ( $= \text{Pb}^3 \text{Sb}^2$ ), mit Schwefelwismuth, Schwefelzink und Magnetkies.

Dufresnoy \*) hat den Bournonit von Condras bei Alais und von Mexico untersucht und dasselbe Resultat, wie Rose mit dem Bournonit vom Harz und Cornwall, erhalten, nämlich  $\text{Cu}^2$

Bournonit.

$\text{Sb} + 2\text{PbSb}$ . Die Abhandlung ist mit Zeichnungen über die Krystallform des Bournonits begleitet.

Kudernatsch \*\*) hat die unter dem Namen Tennantit bekannte Art Fahlerz untersucht, und sie bestehend gefunden aus:

Tennantit.

Kupfer . . . . .	48,94
Eisen . . . . .	3,57
Silber . . . . .	Spur.
Arsenik . . . . .	19,10
Schwefel . . . . .	27,76
Bergart . . . . .	0,08
	<u>99,45</u>

Kudernatsch berechnet danach die Zusammensetzung zu

$\left. \begin{matrix} \text{F}^4 \\ \text{Cu}^4 \end{matrix} \right\} \text{As} + 2\text{Cu}^4 \text{As}$ . Wobei zu be-

\*) Ann. des Mines, X, 371.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 397.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

merken ist, dass das erste Glied das Kupfer als Bisulfuret enthält. Diese Analyse kann indessen vielleicht auch zu folgender Formel führen:  $\text{Cu Fe} + \text{Cu}^4 \text{As}$ ; die Entscheidung, welche Formel die richtige sei, dürfte nicht so leicht sein. Wenn der Tennantit mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure nicht Schwefelwasserstoff entwickelt, was zu untersuchen ich nicht Gelegenheit hatte; so ist es wohl möglich, dass er eine Verbindung von 1 Atom Kupferkies mit 1 Atom basischen Kupfer-Hyposulfarsenit ist, zumal man den Tennantit oft mit Krystallen von Kupferkies überwachsen findet.

Tellurwismuth.

v. Kobell \*) hat angegeben, dass das Tellurwismuth bei San José in Brasilien in einem körnigen Kalkstein eingewachsen vorkomme. Es kommt in allen Eigenschaften mit dem Tellurwismuth von Chemnitz überein.

Bildung der Sumpferze.

Kindler \*\*) hat Beobachtungen angeführt, die wenigstens einigermassen zur Erklärung der Thatsache zu führen scheinen, von welcher sich die Sumpferzgräber für überzeugt halten, dass nämlich die Sumpf- und Rasenerze mit der Zeit wieder wachsen und sich vermehren. Kindler fand, dass vermoderte Baumwurzeln, die in eisenhaltigem Sand liegen, allmählig das Eisen aus dem Sand wegnehmen, so dass dieser in einer Entfernung von einigen Zollen, um eine Zoll dicke Wurzel farblos wird. Er vermuthet, dass dabei eine organische Säure gebildet werde, die das Eisen reduciren und in Gestalt von Oxydulsalz auflöse, welches von Regenwasser weggeführt, von

\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 341.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII, 203.

der Luft zu einer unlöslichen basischen Verbindung oxydirt und dann auf dem Boden von Sümpfen und Morästen angesammelt werde, in welche das Wasser einfließt. Da meine Untersuchungen gezeigt haben, dass wenigstens die Sumpferze, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, basisches quellsaures und quellsatzsaures Eisenoxyd enthalten, da diese Säuren bei der Verwesung von Pflanzen gebildet werden und ihre Eisenoxydulsalze löslich sind, so ist es sehr möglich, dass diese Beobachtung eins von den Mitteln nachweist, dessen sich die Natur bedient, um in Seen und Sümpfen Eisenoxyd anzuhaufen, deren Eisenoxyd von eisenoxydhaltigen Erd- und Bergarten höher liegender Gegenden auf diese Weise zusammengeführt ist.

Kaolin:

Zu den Arbeiten über die Porcellanthone, welche ich in den vorhergehenden Jahresberichten 1836 S. 218 und 1837 S. 172 anführte, habe ich jetzt eine Untersuchung von Berthier \*) hinzuzufügen, die in Allem Forchhammer's Ideen unterstützt, dem wir die erste, wirklich wissenschaftliche Ansicht über die chemische Constitution dieser Mineralien zu danken haben. Berthier hat im Allgemeinen gefunden, dass die Porcellanthone, welche er zur Untersuchung erhielt, sich nach Forchhammer's Methode in ein Thonerdesilicat und in einen Rückstand zerlegen lassen, welcher nicht immer Sand ist, wie Forchhammer gefunden hatte, sondern in den meisten Fällen nicht zersetzter Rückstand vom dem Mineral ist, welchem der Kaolin seinen Ur-

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 225.



sprung verdankt; so fand er bei der Analyse des in der Porcellanfabrik zu Sevres gebräuchlichen Kaolins von Limoges, dass dessen löslicher Theil  $AS + Aq$  ist; und dass der ungelöste Theil desselben vollkommen die Zusammensetzung des Feldspaths hat. Der Halloisit von Nontron enthält  $AS^2 + 2Aq$ . Ein Porcellanthon von Siegen hatte die von Forchhammer gefundene allgemeinere Zusammensetzung  $A^3S^4$ , aber 2 Atome hiervon mit 3 Atomen Wassers verbunden. Ein anderer Thon aus dem Siegenschen, welcher Wacke genannt wird, bestand aus  $3AS + 2Aq$ , gemischt mit einer kleinen Menge  $MS^3$ , auch löslich in Säuren. Das Ungelöste war ein talkerdehaltiger Feldspath, welcher die Einmischung von  $MS^3$  erklärt. Der Kaolin von Ellenbogen enthält  $AS^3 + Aq$ . Ein weisser Porcellanthon von Dep. Arriege, welcher in der Porcellanfabrik bei St. Gaudens angewandt wird, enthielt  $A^4S^5 + 2Aq$ , gemischt mit Blättchen von einem Mineral, welches sich als Natron-Spodumen zu erkennen gab. Bei Housscha, unweit Bayonne, kommt ein Thon vor, welcher aus  $A^2S^3 + 3Aq$  besteht. — Von den Resultaten, welche bisher aus den Analysen dieser Thone erhalten worden sind, dürfte nun mit aller Sicherheit abzunehmen sein, dass sie aus Doppelsilicaten von Alkali und Thonerde hervorgebracht worden sind, deren unangreifbarer Zustand durch eine unbekannte Ursache aufhört, so dass Wasser das alkalische Silicat oft im Zustande einer grossen Uebersättigung mit Kieselerde wegführt, und nach ungleichen Umständen Gemische von wasserhaltigen Silicaten der Thonerde in verschiedenem Sättigungszustande zurücklässt,

entweder allein, oder, wenn das zersetzte Doppelsilicat auch Kalkerde oder Talkerde enthielt, vermisch mit den Silicaten dieser Erden, welche sich weniger leicht auflösen und fortführen lassen. Die scheinbaren Zusammensetzungen von z. B.  $A^2S^3 + 3Aq.$ ,  $2A^3S^4 + 3Aq.$ ,  $A^4S^5 + 2Aq.$  beruhen dann darauf, dass das Gemenge z. B.  $AS + AS^2$ ,  $2AS + AS^2$ , und  $3AS + AS^2$  enthielt, und dass das Wasser entweder ungleich dazwischen vertheilt ist, oder bei einem von beiden fehlt.

Harmotom.

Köhler \*) hat eine ausführliche und verdienstliche Arbeit über die Harmotome vorgenommen, die, wie bereits bekannt gewesen ist, theils mit, theils ohne Baryterde vorkommen. Er hat ihre Krystallform und übrigen mineralogischen Charaktere genügend beschrieben. Die Analyse der Kalkharmotome gab:

	Marburg	Cassel	Berechnet
Kieselerde . . . .	50,445	48,222	49,7
Thonerde . . . .	21,783	23,333	22,2
Kalkerde . . . . .	6,500	7,222	6,7
Kali . . . . .	3,949	3,889	4,0
Wasser . . . . .	16,815	17,555	17,4
	<u>99,492</u>	<u>100,221</u>	<u>100,0</u>

Dieses gibt die Formel  $\frac{C}{K} \{ S^2 + 4AS^2 + 6Aq, \}$  wonach das berechnete Resultat gemacht worden ist. Der Phillipsit von Aci reale am Vesuv, und der Harmotom von Capo die Bove sind Kalkharmotome.

Die Zusammensetzung der Barytharmotome ist verwickelter. Sie gaben folgende Resultate:

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 562.

	Andreasberg	Oberstein	Strontion	Berechnet
Kieselerde .	46,626	46,654	46,100	47,3
Thonerde . .	16,823	16,544	16,412	16,8
Baryterde . .	20,324	20,090	20,807	19,8
Kalkerde . .	0,256	1,800	0,627	{ ... 1,0
Kali . . . . .	1,025	1,124	0,900	
Wasser . . .	15,030	15,000	15,111	

Der Berechnung ist die Formel  $2 \frac{B}{K} \{ S^4 + 7 AS^2 + 18 Aq. \}$  zum Grunde gelegt worden. Köhler hat es jedoch für wahrscheinlich gehalten, dass sie sich in eine andere auflöse, welche ausweist, dass das Mineral zusammengesetzt sein müsse aus einem mit dem Kalkharmotom analog zusammengesetzten Mineral und einem andern, mit dem Stilbit gleich zusammengesetzten, worin die Baryterde jedoch die Stelle der Kalkerde vertrete

$$= (BS^3 + 3AS^3 + 6Aq.) + 3 \left( \frac{B}{K} \{ S^2 + 4AS^2 + 6 Aq. \} \right).$$

Diese Harmotomarten haben also eine wesentliche Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung. Unglücklicherweise sind die Krystalle der Kalkharmotome nicht so regelmässig, dass ein sicherer Winkelunterschied zwischen beiden Arten zu bestimmen wäre.

Chabasit.

Tam nau \*) hat eine ausführliche Monographie des Chabasits geliefert, dabei alle bekannten Formvarietäten abgebildet und alle bekannten Fundorte angeführt. Diese Monographie ist so abgefasst, dass eine aus solchen Monographien zusammengesetzte Mineralogie das vollständigste mi-

\*) Jahrbuch für Mineralogie, v. Leonhard und Brown, 1826, 633.

neralogische Handbuch sein würde, was man sich wünschen könnte, und gleichzeitig etwas enthielte, was sich ordentlich lesen liesse, was bei der jetzt üblichen Methode in diesen Handbüchern nicht der Fall ist.

Brewster hat vor einigen Jahren an einem Chabasit von Giant's Causeway das Polarisations-Phänomen nachgewiesen, welches an verschiedenen Theilen desselben Krystalls variierte und welches anderen Chabasiten mangelte; woraus dann Brewster schloss, dass dieser Chabasit eine eigenthümliche Species sein müsse. Johnston \*) hat eine Erklärung dieses Verhaltens versucht. Die Krystallform des Chabasit ist dieselbe, wie die primitive des Quarzes. Es gibt Chabasite, in welchen die Menge der Kieselerde grösser ist, als in anderen. Diese Kieselerde kann als isomorphe Integrirung des Krystalls abgesetzt sein und durch ihre Eigenschaft die Polarisationssebene nach entgegengesetzter Richtung zu kehren, können die Verschiedenheiten unter den Chabasiten verursacht sein, welche Brewster wahrgenommen hat.

Kudernatsch \*\*) hat von verschiedenen Orten schwarze Pyroxène (Augite), welche Thonerde enthalten, untersucht, um auszumitteln, welche Rolle darin die Thonerde spielt. Diese Analysen haben folgende Resultate geliefert:

Pyroxën-  
Amphibol.

	Gillenfel- der Maar	Rhönge- birge	Ätna	Vesuv	Zigolon- berg im Fassathal
Kieselerde . .	49,79	50,73	50,55	50,90	50,09
Thonerde. . .	6,67	6,47	4,85	5,37	4,39

\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 166.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII, 577.

Kalkerde . . .	22,54	18,66	22,29	22,96	20,53
Talkerde . . .	12,12	15,72	13,01	14,43	13,93
Eisenoxydul .	8,02	7,55	7,96	6,25	11,16
	<u>99,14</u>	<u>100,27</u>	<u>98,66</u>	<u>99,91</u>	<u>100,10</u>

Fluor konnte darin nicht entdeckt werden.

Versucht man diese Resultate zu berechnen, so findet man, dass die Thonerde darin nicht basisch sein kann, weil der Sauerstoff der Kieselerde sonst ganz unzureichend wäre, Bisilicate zu bilden. Auf der andern Seite ist sie aber auch als elektronegativer Bestandtheil überflüssig, weil dann viel von der Kieselerde übrig bleibt, wenn die Thonerde mit einigen von den Basen Trialuminate bilden sollte, wie man aus dem Grunde zu vermuthen wohl versucht sein könnte, dass die thonhaltigen Pyroxene und Amphibole stets schwarz sind, und das Eisenoxydulaluminat stets rein schwarz ist.

Einige Analysen von schwarzen Amphibolen, wie Uralit, Hornblende von der Kienrundgrube bei Kongsberg und von La Prese in Veklin gaben eben so wenig theoretisch befriedigende Resultate, nämlich:

	Uralit	Kongsberg	La Prese
Kieselerde . . . .	53,05	49,07	45,31
Thonerde . . . .	4,56	9,24	11,88
Kalkerde . . . .	12,47	10,33	10,49
Talkerde . . . .	12,90	20,29	14,28
Eisenoxydul . . .	<u>16,37</u>	<u>9,77</u>	<u>15,93</u>
	99,35	98,70	98,55

Die Talkerde war bei allen ein wenig manganhaltig. Bei diesen stimmte es jedoch besser, als bei den vorhergehenden, dass ein  $fA^s$  mit

$\frac{C}{M}\{S^s + \frac{M}{f}\{S^s$  vermischt gewesen ist. Das Ganze

kann sich ungefähr so verhalten, als wenn der Salmiak durch Beimischung von ein Paar Procent Eisenchlorid in blutrothen Würfeln krystallisirt.

Thomson \*) hat den *Dysluit* von Sterling, N. Jersey, analysirt. Er beschreibt ihn als octaëdrische Krystalle von gelbbrauner, mehr oder weniger dunkler Farbe. Nach seiner Analyse ist dieses Mineral offenbar nichts anderes, als eine Varietät des Zink-Spinells, welcher eine grössere Portion des Zinkoxyds durch Eisenoxydul ersetzt enthält. Die Analyse gab:

*Dysluit.*

Thonerde . . . . .	30,49
Zinkoxyd . . . . .	16,80
Eisenoxydul . . . . .	41,93
Manganoxydul . . . . .	7,60
Kieselerde . . . . .	2,97
	<hr/>
	99,79.

Thomson \*\*) hat ferner den *Thulit* von Suland in Tellemarken in Norwegen analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

*Thulit.*

Kieselerde . . . . .	46,10
Ceroxydul . . . . .	25,95
Kalkerde . . . . .	12,50
Eisenoxyd . . . . .	5,45
Kali . . . . .	8,00
Wasser . . . . .	1,55
	<hr/>
	99,55.

In dem Journal-Auszuge, welchen ich hier mittheile, sind die äusseren Eigenschaften des Thulits nicht angegeben worden. Es ist möglich, dass Thomson ein anderes Mineral gehabt habe, als was wir in Schweden und Norwegen Thulit nennen. Dieses Mineral ist schön rosenroth mit krystallinischen Durchgängen. Es enthält

\*) Ann. des Mines, IX, 526.

\*\*) Journ. für pract. Chemie VIII, 508.

Kieselerde, Kalkerde, Alkali, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, aber keine Spur von Cerium. — Eine genaue Analyse davon ist noch nicht angestellt. Hiermit könnte Thomson's Analyse gewiss übereinstimmen, wenn man annähme, dass er manganhaltige Thonerde für Ceroxydul gehalten habe, welches an der Luft gelb wird, eine Supposition, die jedoch nicht wahrscheinlich ist.

**Sillimanit.**

Der *Sillimanit* von Petty Pog bei Saybrook im Connecticut, N. Amerika, ist für eine Art Disthène gehalten worden. Er ist unter Thomson's Leitung von Meier<sup>\*)</sup> analysirt worden, welcher darin fand:

Kieselerde . . . . .	38,67
Thonerde . . . . .	35,11
Zirkonerde . . . . .	18,51
Eisenoxyd . . . . .	7,22
	<hr/> 99,51.

Diese Zusammensetzung entspricht ziemlich der Formel  $Z^2 \left\{ \begin{matrix} S + 4AS = (F^2 S + 2AS) + 2(Z^2 S + 3AS). \end{matrix} \right.$

**Gadolinit.**

Der Gadolinit ist ebenfalls ein Gegenstand der Untersuchungen von Thomson <sup>\*\*)</sup>  gewesen. Folgende Analyse ist von ihm in Gesellschaft mit Steele ausgeführt worden:

Kieselerde . . . . .	94,330
Yttererde . . . . .	45,330
Ceroxydul . . . . .	4,333
Baryterde . . . . .	11,600
Eisenoxydul . . . . .	13,590
Manganoxyd . . . . .	Spur
Wasser . . . . .	6,906
	<hr/> 100,179.

<sup>\*)</sup> Journ. für pract. Chemie VIII, 508.

<sup>\*\*)</sup> Ebend. 507.

Thomson gibt dafür die Formel  $= \text{CeS} + 4\text{BaS} + 8\text{YS}$ ; mechanisch mit Eisenoxydul gemischt.

Bei der Mittheilung seiner Analyse bemerkt Thomson, dass ich die schon von Ekeberg im Gadolinit aufgefundene Baryterde übersehen habe. Hierauf kann ich zu meiner Rechtfertigung nichts anderes erwiedern, als dass ich den Gadolinit von Ytterby, worin sie Ekeberg gefunden hat, nicht analysirt habe; dass ich aber in dem Gadolinit von Kärarfvet 1,7 bis 2 Procent, und in den Gadoliniten von Finbo und Broddbo, welche ich analysirte, nur wenig bemerkenswerthe Spuren davon gefunden habe. (Afh. i Fysik etc. IV, p. 396).

Thomson führt ferner an, dass sein Gadolinit, welcher mehrere Unzen gewogen habe, von einem deutschen Mineralogen herstamme, welcher ihn in einem schwedischen Mineralien-Cabinet gefunden habe. Hieraus kann also geschlossen werden, dass er von Ytterby gewesen ist, der einzigen Stätte, wo er in so grossen Massen vorkommt. Dieser Gadolinit enthält noch einen Bestandtheil, welcher gegründete Verwunderung erregt, nämlich metallische Platinkörner, die sich bei der Pulversirung des Minerals in einer Menge von  $1\frac{1}{2}$  Procent vom Gewicht des Gadolinites darin zerstreut fanden. Dieses ist etwas, was Keiner gefunden hat, und kurios genug wäre es, wenn diese Körner zufällig beim Pulverisiren hineingekommen wären.

Eine andere Analyse des Gadolinites ist von Connel \*) mitgetheilt worden. Der Fundort ist

\*) E. New. Phil. Journ. XX, 300.



nicht näher bestimmt, als dass er aus der Gegend von Fahlun gewesen sei. Er fand darin:

Kieselerde . . . . .	27,10
Yttererde . . . . .	36,54
Ceroxydul . . . . .	14,31
Eisenoxydul . . . . .	14,41
Beryllerde . . . . .	5,90
Kalkerde . . . . .	0,45
	<hr/> 98,71.

Diese Analyse weicht von meiner um 10 Procent Yttererde ab. Es kann gewiss angenommen werden, dass das Verhältniss der Bestandtheile in einem nicht krystallisirten Mineral variiren kann; aber es darf auch nicht ausser Acht gelassen werden, dass man bei der Bestimmung der Beryllerde in Rücksicht auf ihre Menge, durch die Löslichkeit der Yttererde und des Ceroxyduls in kohlensaurem Kali, womit das kaustische gemischt sein kann, leicht irre geführt wird. Connell erklärt zugleich, dass er in den Gadoliniten, die mit der Etiquette von Finbo und Broddbo bezeichnet gewesen seien, Beryllerde gefunden habe; deren Menge aber hat er nicht bestimmt.

Der Gadolinit von Ytterby ist ausserdem von Berlin \*) mit grosser Genauigkeit untersucht worden. Er fand, dass der sogenannte glasige Gadolinit, von dem zwei dem Ansehen nach gleiche Stufen analysirt wurden, bestand aus:

	I.	II.
Kieselerde . . . . .	25,62	25,26
Yttererde . . . . .	50,00	45,53
Eisenoxydul . . . . .	14,44	20,28
Ceroxydul . . . . .	7,90	6,08
Kalkerde . . . . .	1,30	0,50

\*) Dissertatio chemica analysin Gadolinitarum Ytterbyensium exhibens. Anct. N. J. Berlia. Ups. 1834.

Talkerde	0,54	0,11
Thonerde	0,48	0,28
Kali	0,19	0,21
Natron	0,18	0,20
	<u>100,65</u>	<u>98,45</u>

I entspricht der Formel  $ce S^2 + 3/2 S + 9YS$   
 und II der Formel  $ce^2 S + 5/2 S + 10YS$ . Ber-  
 lin hält es für wahrscheinlich, dass das Ganze  
 ein Gemenge von

$\left. \begin{matrix} Y \\ ce \\ f \end{matrix} \right\} S \text{ mit } fF^a \text{ oder Eisenoxydoxydul sein}$

kann, wovon die schwarze Farbe herrührt, und  
 zwar mit so mehr Grund, als die Lösung des  
 Gadolinit in Chlorwasserstoffsäure stets gelb und  
 nicht grün ist; sie enthält also Eisenchlorid auf-  
 gelöst, wovon sie ihre Farbe hat. Da Berlin  
 Thonerde und nicht Beryllerde gefunden hat, so  
 ist es klar, dass der von ihm untersuchte Gado-  
 linit keine Beryllerde enthält, weil sie mit der  
 Thonerde vermischt erhalten worden wäre.

Diejenige Varietät von Gadolinit, welche vor  
 dem Löthrohr aufschwillt und theils schmilzt, theils  
 an den Kanten sich verschlackt, gab folgende  
 analytische Resultate:

Orthit von  
 Ytterby.

	I.	II.
Kieselerde	36,24	33,60
Yttererde	29,81	20,83
Eisenoxydul	9,06	13,48
Ceroxydul	4,98	4,56
Kalkerde	5,48	9,59
Talkerde	0,61	1,60
Thonerde	8,18	12,58
Kali	0,61	0,62
Natron		
Wasser und flüch- tige Substanzen.	4,59	3,34
	<u>99,96</u>	<u>100,00</u>

Dieser ist also nichts anders, als ein mit Gär-  
dolinit gemengter Orthit.

Kalksinter  
von Ems.

L. Gmelin \*) hat den Kalksinter von Ems analysirt und darin ganz dieselben Bestandtheile wie in dem Carlsbader Sprudelstein gefunden, nämlich kohlensaure Kalkerde mit kleinen Quantitäten kohlensaurer Strontianerde, phosphorsaurer Thonerde und Fluorcalcium, mit wenig Eisenoxyd und Manganoxyd.

Malachit-  
stück von un-  
gewöhnli-  
cher Grösse.

In den Gruben Nischne Tagilsk, in Nadeschdoni, wurde im Juni 1835 ein Stück Malachit \*\*) gefunden, welches 16 Fuss lang,  $7\frac{1}{2}$  Fuss breit und  $8\frac{3}{4}$  Fuss dick war, und etwa 13,000 Pfund wiegen muss. Es ist zusammenhängend und, so weit es ausgemittelt werden konnte, ohne Sprünge.

Rhodizit.

G. Rose \*\*\*) hat einige fernere Untersuchungen über den Rhodizit (Jahresb. 1836 S. 213) mitgetheilt. Er findet sich auf rothen Turmalinen und auf Quarz von Schaitansk und Sarapulsk in Sibirien. Die Krystalle sind Dodecaëder. Sie sind so hart, dass sie Topas ritzen. Spec. Gew. 3,415. Durch Erhitzen werden sie elektrisch und haben, wie der Boracit, 2 Axen und 4 Pole. Das Verhalten vor dem Löthrohr scheint anzudeuten, dass sie dieselbe Art von Verbindung sind, wie der Boracit, dass sie aber Kalkerde enthalten, während der Boracit Talkerde enthält.

Tantalit von  
ungewöhnli-  
cher Grösse.

Man hat vor nicht langer Zeit einen neuen Fundort für den Tantalit in einem Granitgange nicht weit von Middletown in N. Amerika aufgefunden. Es kam da eine Tantalitmasse vor, wel-

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 199.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVII, 239.

\*\*\*) Poggend. Ann. XXXIX, 321.

che etwa 14 Pfund gewogen haben mag, und wovon ein Stück, welches mehrere Krystallflächen behalten hatte, von Johnston \*) beschrieben worden ist. Dieses Stück wog 64 Pfund. Das grösste zu Broddbo, bei Falhan, gefundene Tantalitstück wog nur 11 Loth und befindet sich in der Sammlung der Bergschule. Das spec. Gew. des amerikanischen Tantalitstücks ist 5,4. Es muss also eine von den bis jetzt untersuchten sehr verschiedene Zusammensetzung haben, indem das spec. Gew. des letztern 6,5 bis 7,7 ist.

Richardson \*\*) hat einen Wolfram gefunden, dessen Zusammensetzung nach seiner Analyse durch  $2\text{Fe W} + 3\text{Mn W}$  ausgedrückt werden kann. Im Jahresb. 1827 S. 214 wurde noch eine andere Art Wolfram französischer Herkunft angeführt, welche aus  $\text{Fe W}^2 + \text{Mn W}^2$  bestand; hiernach scheinen also mehrere Arten von Verbindungen der Wolframsäure mit Eisen und Mangan im Mineralreiche vorzukommen.

Wolfram.

Bouis \*\*) hat ein aus einem Schiefer bei Baden, zu Arles in Frankreich, ausgewittertes natürliches Salz untersucht und bestehend gefunden aus:

Schwefelsaures Doppelsalz.

Schwefelsäure . . . . .	29,12
Thonerde . . . . .	11,90
Eisenoxydul . . . . .	9,22
Talkerde . . . . .	4,80
Wasser . . . . .	35,36
Unlöslicher Rückstand . .	9,50

Bouis gibt dafür die Formel  $\text{Fe S} + \text{Mg S}$

\*) Sillimans Journ. XXX, 387.

\*) L. and E. Phil. Mag. VII, 210.

\*) Journ. de Ch. med. 2de Serie II, 628.

+ 3AlS + 15H, womit die Analyse ziemlich gut übereinstimmt.

Lava vom  
Aetna.

Löwe \*) hat den Basalt aus der Lava vom Aetna analysirt, und ist dabei zu dem sehr wahrscheinlichen Resultat gekommen, dass er hauptsächlich von 3 gemischten Mineralien ausgemacht werde, nämlich aus:

Thonerdehaltigem Pyroxen (Augit) . . .	55,48
Zeolithartigem Mineral . . . . .	39,81
Eisenoxydhydrid . . . . .	4,61

Der Augit bleibt bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure ungelöst. Das zeolithartige Mineral und das Eisenoxydhydrid werden von der Säure aufgelöst. Den Zeolith fand er zusammengesetzt aus:

Kieselerde . . . . .	39,13
Thonerde . . . . .	29,00
Kalkerde . . . . .	10,52
Natron . . . . .	13,92
Kali . . . . .	1,43
Wasser . . . . .	7,93,

was der Formel  $\begin{matrix} C \\ N \\ K \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} S + 2AS + 3Aq \end{matrix} \right.$  entspricht.

Diese Formel entspricht der Zusammensetzung des Thomsonits, aber mit 1 Atom Thonerdesilicat und 2 Atomen Wasser weniger, indem der Thomsonit =  $(CS + 3AS) + 2(NS + 3AS) + 5Aq$  ist.

Die Lava selbst hatte gewiss eine ähnliche Zusammensetzung; sie gab aber keine Resultate, die sich so leicht entwickeln liessen, indem sie zugleich Feldspath, Peridot und Labrador zu enthalten schien.

Paraffin.

Gregory's Entdeckung des Paraffins in dem Petroleum von Rangoon (Jahresb. 1837 S. 366) ist von v. Kobell bestätigt worden, welcher es auch in dem Petroleum von Tegernsee gefunden hat. Ich werde darauf in der Pflanzenchemie wieder zurückkommen.

\*) Poggend. Ann. XXXVIII. 151.

## *Pflanzenchemie.*

Im vorigen Jahresberichte, S. 348, führte ich eine interessante Untersuchung von Laurent über verschiedene Producte der Zerstörung des Naphthalins durch Chlor, und eine sehr unwahrscheinliche Ansicht von der chemischen Constitution dieser Verbindungen an. Die in demselben Geiste fortgesetzten Untersuchungen haben zu einer Art von Gesetzgebung für die organischen Zusammensetzungen geführt, welche, wie alle unreifen Gesetzgebungen in vielen, nämlich in nicht weniger als 15 besonderen Vorschriften von Verhältnissen von Laurent \*) aufgestellt worden ist. Diese Theorie für die organische Zusammensetzung enthält in der Kürze Folgendes: Wenn in einer Verbindung von mehreren Atomen Kohlenstoff mit mehreren Atomen Wasserstoff ein Theil der Atome des Wasserstoffs durch Sauerstoff oder Salzbilder ausgetrieben wird, so wird er durch eine gleiche Anzahl von Atomen des elektronegativeren Körpers ersetzt, das Radical aber ist dabei dasselbe geblieben, weil es durch diesen Austausch die Anzahl von einfachen Atomen, die Form und Neutralität behält; legen sich aber Atome von Sauerstoff, Wasserstoff oder

Gesetze für  
die organi-  
sche Zusam-  
mensetzung.

---

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 125.  
Berzelius Jahres-Bericht XVI.

Chlor ausserhalb des Radicals, so wird es Basis oder Säure. Wird dagegen ein Atom Kohlenstoff weggenommen, so hat das Radical zu existiren aufgehört, und es zerfällt in andere. — Für eine Theorie von dieser Beschaffenheit halte ich eine weitere Berichterstattung für überflüssig.

Organische  
Analysen;  
Bestimmung  
des Stick-  
stoffs.

Mulder \*) hat die Beachtung einiger Umstände, zur genaueren Bestimmung des Stickstoffgehalts bei organischen Analysen vorgeschlagen; das Hauptsächliche davon ist, vor dem Anfang der Analyse den Apparat mit Stickgas zu füllen, weil sonst das eingelegte metallische Kupfer beim Erhitzen stets Sauerstoff absorbirt, so dass also der Gasrückstand, welcher in dem abgekühlten Apparat gemessen werden soll, dadurch um so viel kleiner wird. Hierdurch wird es unnöthig, das hintere Ende des Rohres offen zu haben, um mittelst Kalilauge das Gas, welches in dem Verbrennungsrohr zurückbleibt, auszutreiben, da angenommen werden kann, dass das Kupferoxyd nach Beendigung des Versuchs beinahe gleichviel Stickgas aufnimmt, wie vorher. Mulder leitet das Gas durch ein mit Stücken von Kalihydrat gefülltes Rohr, welches Kalihydrat mit einer concentrirten Lösung befeuchtet ist. Das Rohr ist so gebogen, dass es bis zur Hälfte seines Querdurchmessers mit der Flüssigkeit gefüllt werden kann, und lässt also oberhalb derselben einen durch aufstehende Stücken von Kali mehrfach getheilten Raum für den Durchgang des Gases. Dessen ungeachtet folgt mit dem Stickgase stets eine Spur Kohlensäuregas in die Glocke.

\*) Natur - en. Scheikundig Archiv. 1836, 79.

Dieses wird mit einem Stücke Kali weggenommen, welches an einem Eisendrath befestigt ist, so dass es vor dem Messen des Gases wieder herausgezogen werden kann. Nach dieser Methode hat er mehrere Pflanzenbasen analysirt, und seine Resultate mit denen von Liebig verglichen, wornach es aussieht, als kämen seine Resultate dem berechneten Stickstoffgehalte näher.

Daubenay \*) hat über den Einfluss des Lichts auf die Vegetation eine Menge Versuche mit besonderer Rücksicht auf die verschiedene Wirkung angestellt, welche durch Strahlen von verschiedenen Stellen des Spectrum prismaticum hervorgebracht werden. — Das allgemeine Resultat seiner Versuche scheint zu sein, dass alle Lebensfunctionen bei Pflanzen, welche von dem Lichte abhängen, vorzugsweise durch die am meisten leuchtenden Strahlen hervorgerufen werden. Er versuchte, die Pflanzen dem Einfluss des starken Lichts auszusetzen, welches von weissglühender Kalkerde erhalten wird; konnte aber keine Wirkung davon entdecken. Die Eigenschaft der Blätter, unter dem Einflusse des Lichts die Kohlensäure in Sauerstoff zu verwandeln, fand er fortfahrend, bis der Sauerstoffgehalt der Luft 18 Procent über den gewöhnlichen Gehalt zugenommen hatte. Sie findet statt von Anfang der Entwicklung des Laubes bis zu dessen Verwelkung; sowohl bei monocotyledonischen wie dicotyledonischen und bei phanerogamischen wie cryptogamischen Pflanzen; sowohl bei hartem nicht abfallenden, wie bei saftigem und abfallendem Laube;

Einfluss des  
Lichts auf die  
Vegetation.

\*) L. and E. Phil. Mag. VIII, 415.



bei Landpflanzen wie bei Seepflanzen, Algen, Farrnkräutern u. s. w., aber nicht bei Schwämmen, wie Fr. Marcet gezeigt hat.

Resultate,  
hervorgehend aus dem  
specif. Gewicht organi-  
scher Verbindungen in  
Gasform.  
1. Essigsäure  
und Aether.

Die Untersuchungen über das spec. Gewicht unbeständiger Gase, welche zuerst von Dumas begonnen und hierauf von Mitscherlich und mehreren andern Chemikern fortgesetzt worden sind, führen zu sehr wichtigen Aufklärungen über die atomistische Zusammensetzung dieser Körper. Ich habe darüber verschiedene Berechnungen angestellt, welche die Essigsäure, Ameisensäure und Aetherarten betreffen, und will hier die Resultate, zu welchen ich gelangt bin, mittheilen. Diese Resultate sind meinen Vorgängern deswegen entgangen, weil sie ihre Aufmerksamkeit nur auf die Volumè der elementaren Bestandtheile richteten, ohne dabei die Volumina der zusammengesetzten Körper, welche als solche die gewogene Verbindung bilden, speciell in Berechnung zu ziehen. So hat man z. B. für das spec. Gewicht des Essigäthergases, welches zu 3,0634 ausgefallen ist, das Gewicht aus den Volumen der einfachen Atome (das des Kohlenstoffs = 0,8428, abgeleitet von dem des Kohlenoxydgases, in welchem man 1 Volumen Sauerstoffgas mit 1 Volumen Kohlengas ohne Verdichtung verbunden annimmt) berechnet, welche hier betragen:

8 Volumen Kohlengas . . . 6,7424

16 Volumen Wasserstoffgas . 1,1008

4 Volumen Sauerstoffgas . . 4,4104

12,2536.

Wird diese Summe durch 4 dividirt, so erhält man 3,06340; man ist dabei stehen geblieben zu bemerken, dass die Bestandtheile von 28 Vo-

lumen zu 4 verdichtet worden seien, ohne dabei den wahrscheinlichen Umstand zu verfolgen, dass von diesen 4 Volumen zwei Essigsäure und zwei Aether, in Gasform und ohne Verdichtung verbunden, sein können. Aus dem Folgenden wird man ersehen, zu welchen Resultaten diese Betrachtungen führen.

Der Aether wiegt in Gasform 2,5809. Er besteht aus:

4 Volumen Kohlengas . . . .	3,3712
10 Volumen Wasserstoffgas . .	0,6880
1 Volumen Sauerstoffgas . . .	1,1026
	<hr/> 5,1618.

Die Hälfte davon ist 2,5809. Man hat geschlossen, dass diese 15 Volumen sich zu 2 Volumen verdichtet hätten; aber von diesen ist das eine offenbar Sauerstoffgas. Dabei ist dann der Fall möglich, dass das Aethergas auf 1 Volumen Sauerstoffgas entweder 1 Volumen vom Radical des Aethers enthält, oder auch, dass 2 Volumen Aetherradical mit 1 Volum Sauerstoffgas sich von 3 Volumen zu 2 verdichtet haben. Welches von diesen der Fall ist, kann auf folgende Weise ermittelt werden: Das spec. Gewicht des Chlorwasserstoffsäure - Aethers in Gasform entscheidet die Frage. Es ist bekannt, dass wenn der Aether als ein Oxyd betrachtet wird, derselbe ein Radical hat  $= C^4H^{10}$ , für welches wir den von Liebig gegebenen Namen *Aethyl* gebrauchen wollen. Der Chlorwasserstoffsäure - Aether ist dann eine Verbindung von Chlor mit Aethyl, ein Aethylchlorür  $= C^4H^{10} + Cl$ . Das was von dem Radical in diese Verbindung auf 2 Volumen Chlorgas eingeht, entspricht dann dem, was in dem Oxyd auf

1 Volum Sauerstoffgas eingeht, nach gewöhnlichen, bekannten und gegebenen Verhältnissen. Das spec. Gewicht des Aethylchlorürs ist = 2,2349. Es besteht aus:

4 Volumen Kohlengas . . . .	3,3712
10 Volumen Wasserstoffgas .	0,6880
2 Volumen Chlorgas . . . . .	4,8807
	<hr/> 8,9399,

welches durch 4 dividirt = 2,2349 gibt. Diese 16 Volumen haben sich also zu 4 verdichtet, von welchen 2 Chlor sind. Die Verdichtung ist also, wie man mit Grund annehmen kann, auf die Bestandtheile des Aethyls gefallen, welche von 14 Volumen auf 2 verdichtet worden sind, und dann wiegen müssen:

4 Volumen Kohlengas . . . .	3,3712
10 Volumen Wasserstoffgas .	0,6880
	<hr/> 4,0592.

Daraus folgt, dass 1 Volumen Aethyl halb so viel wiegt . . . . . 2,0296; wird dazu ein halbes Volumen Sauerstoff-

gas gelegt . . . . . 0,5513, so erhält man . . . . . 2,5809,

welches das spec. Gewicht des Aethergases ist. Daraus folgt unbestreitbar, dass 1 Volumen Aethergas aus 1 Volum gasförmigen Aethyls und  $\frac{1}{2}$  Volum Sauerstoffgas besteht, und dass also das Aethylgas dasselbe Gesetz, wie Wassertoff und Stickstoff mit Sauerstoff, befolgt, und der letztgenannte mit Kohlenstoff, nämlich dass, wenn 2 Volumen von dem einen mit 1 Volum des andern verbunden werden, sie sich von 3 Volumen zu 2 verdichten; wir haben also bei den zusammengesetzten organischen Radicalen dasselbe ein-

fache Naturgesetz, dem die einfachen unorganischen Radicale gehorchen. — Daraus folgt wieder, dass der Aether aus einem Doppelatom Radical und einem Atom Sauerstoff besteht =  $2C^2H^5 + O$  oder  $C^2H^5O$ .

Das summarische Resultat für das Aethyl-oxyd (den Aether) ist also folgendes:

1 Volum Aethylgas besteht aus 2 Volumen Kohlengas und 5 Volumen Wasserstoffgas, verdichtet von 7 Volumen auf 1, es wiegt 2,0296 und verbindet sich mit  $\frac{1}{2}$  Volum Sauerstoffgas zu 1 Volumen Aethergas, ohne dabei an Volum zuzunehmen, mit 1 Volum Chlorgas zu 2 Volumen Aethylchlorür. Machen wir hiervon jetzt Anwendung auf die Essigsäure. Ein Volum Essigäther, d. h. essigsaures Aethyloxyd, wiegt, zufolge des vorhin Angeführten, 3,0634, und enthält die Bestandtheile von 28 auf 4 verdichtet. Diese Verbindung enthält 4 Volumen Sauerstoffgas, wovon 1 Volum dem Aethyloxyd angehört und nach dem, was wir jetzt gesehen haben, 2 Volumen Aethergas entspricht. Die übrigen 2 Volumen müssen also von der Essigsäure in Gasform ausgemacht werden, in so fern nämlich, wie wir alle Veranlassung zu vermuthen haben, das gasförmige essigsaure Aethyloxyd 1 Volum Basis und 1 Volum Säure ohne Verdichtung enthält (weiter unten werden wir sehen, dass es sich wirklich so verhält). Dann besteht 1 Volum essigsaures Aethyloxyd aus:

$\frac{1}{2}$  Volum Aethyloxydgas . . . . = 1,99043

$\frac{1}{2}$  Volum Essigsäuregas . . . . 1,77295

---

1 Volum essigsaures Aethyloxyd = 3,06340.

Daraus folgt, dass 1 ganzes Volum Essig-

säure = 3,5459 wiegt; die Essigsäure aber besteht aus:

4 Volumen Kohlengas . . . . .	3,3712
6 Volumen Wasserstoffgas . .	0,4128
3 Volumen Sauerstoffgas . . .	3,3078
	<hr/> 7,0918.

Die Hälfte davon ist 3,5459; die 13 Volumen sind also verdichtet zu 2, und enthalten, wie auch aus der bekannten procentischen Zusammensetzung der Essigsäure folgt,  $1\frac{1}{2}$  Volumen Sauerstoffgas. Ueber das Volum-Verhältniss des Radicals gibt diese Bestimmung keine Sicherheit. Es kann  $\frac{1}{2}$  und 1 ganzes Volum sein; wir werden jetzt sehen, dass es 1 ganzes Volum ist.

Im vorigen Jahresberichte S. 321 führte ich Regnaults Entdeckung über die Verbindungen des Essigsäureradicals, welches wir *Acetyl* nennen wollen, mit Chlor und Brom an. Das spec. Gewicht des Acetylchlorürs in Gasform ergab sich zu 2,166, und es besteht nach der Analyse aus  $C^4H^6 + Cl$ . Dieses macht in Gasform:

4 Volumen Kohlengas . . . . .	3,3712
6 Volumen Wasserstoffgas . .	0,4128
2 Volumen Chlorgas . . . . .	4,8807
	<hr/> 8,6647,

welche Zahl durch 4 dividirt, 2,16617 gibt. Darin haben sich also die 12 Volumen verdichtet zu 4. Von diesen sind zwei Chlor; die übrigen 2 müssen also Acetylgas sein. Aber  $8,6647 - 4,8807 = 3,7840$ , wovon die Hälfte das Gewicht von einem Volum Acetylgas = 1,8920 ist; wenn dann 1 Volum Essigsäuregas enthält:

1 Volum Acetyl . . . . . 1,8920

1½ Volum Sauerstoffgas . . . 1,6539,

so wiegt 1 Volum Essigsäure . . . 3,5459, ganz so, wie wir oben gefunden haben. Daraus folgt denn klar, dass die Essigsäure aus 2 Atomen des Radicals und 3 Atomen Sauerstoffs besteht =  $\text{C}^2\text{H}^3 + 3\text{O}$ , und dass diese sich in Gasform von 5 auf 2 Volumen verdichten.

Aus der Bromverbindung des Essigsäureradicals, deren spec. Gewicht ebenfalls bestimmt worden ist, folgt dasselbe Resultat.

Wenden wir jetzt diese Bestimmungen auf den von Liebig entdeckten Aldehyd (Jahresb. 1836 S. 308) an, so lässt sich auch dessen Zusammensetzung entwickeln. Sein Gas hat ein spec. Gew. von 1,532, und er wird nach der Analyse, so wie nach Vermuthungen über die Beschaffenheit seiner Zusammensetzung als  $\text{C}^4\text{H}^6\text{O} + \text{H}$ , d. h. als Acetyloxydhydrat betrachtet.

Wenn 2 Volumen Acetyl . . . . . = 3,7840  
verbunden werden mit 1 Volum Sauer-

stoffgas . . . . . = 1,1026

zu 2 Volumen Acetyloxyd . . . . . = 4,8866,

so wiegt. . . . . 1 Volum Acetyloxyd. = 2,4433.

Wird dazu gelegt 1 Volum Wassergas . = 0,6201

so entstehen daraus 2 Volumen Aldehydgas = 3,0634,

dann wiegt 1 Volum Aldehydgas = 1,5317 und besteht aus einem halben Volum Wasser \*). Wie-

\*) Als eine nicht unbedeutende Bestätigung der Richtigkeit der angeführten Data, verdient bemerkt zu werden, dass das Acetyloxydhydrat dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie das acetylsaure Aethyloxyd (der Essigäther); aber nur die Hälfte der Anzahl einfacher Atome enthält, und dafür auch genau die Hälfte des spec. Gewichts in Gasform des Letzteren hat.

wohl diese Umstände mit den jetzt angeführten theoretischen Ansichten übereinstimmen, so werden diese jedoch dadurch nicht bewiesen, weil andere Verhältnisse, unter welchen der Aldehyd betrachtet wird, zu gleich wohl annehmbaren Gewichts - Uebereinstimmungen führen. Wenn das Acetyl aber in seinen Verhältnissen ungefähr dieselben Gesetze zu befolgen scheint, wie der Stickstoff und Phosphor, so schien es mir klar, dass bei dem Aldehyd, gleichwie bei dem niedrigsten Oxydationsgrad des Phosphors, eine unteracetylige Säure gesucht werden müsse, und dass das Aldehyd-Ammoniak nichts anderes sei, als unteracetyligsaures Ammoniumoxyd. Der Aldehyd müsste demnach mit Kalium Wasserstoffgas entwickeln, und unteracetyligsaures Kali liefern. Diese Ideen theilte ich dem geistreichen Entdecker des Aldehyds mit, welcher sie sogleich prüfte und mir darüber folgende Mittheilung machte: „Wenn Kalium in Aldehyd gelinde erwärmt wird, so entsteht unter starker Entwicklung von Wasserstoffgas eine syrupsdicke Flüssigkeit, die, im luftleeren Raume eingetrocknet, ein weisses Salz zurücklässt, welches an der Luft nicht braun wird, schwach alkalisch schmeckt, und mit Säuren Aldehyd liefert. Es ist *unteracetyligsaures Kali*.“ Erst nach diesem Factum ist die Natur des Aldehyds richtig erkannt, und es bildet dasselbe einen festen Grund für die ganze Lehre von Acetyl und seinen Verbindungen.

Die Bestimmungen der Zahlen, welche ich hier vorgelegt habe, bieten gewiss keine unterhaltende Lectüre dar; die Wichtigkeit dieser Betrachtungen ist aber so gross, dass ich kein Be-

denken trage, den Leser noch mit noch einigen andern zu ermüden, ungeachtet, nachdem das Verfahren zum Gebrauch der spec. Gewichte einmal angegeben ist, ein jeder selbst diese Bestimmungen machen kann. Die, welche ich jetzt anführen werde, betreffen die Ameisensäure und die interessante Reihe von Aetherarten, welche Dumas und Peligot aus dem Holzgeiste (Jahresb. 1836, S. 377) erhalten haben.

3. Ameisensäure und Holzäther.

Dumas und Peligot haben gefunden, dass 1 Volum des neuen Aethers, welchen sie Hydrate de Methylène nennen, und welchen ich auf der angeführten Stelle Holzäther nannte, den ich aber hier Methyloxyd nennen will, aus  $C^2H^6O$  bestehe und isomerisch sei mit Alkohol, dessen spec. Gewicht in Gasform er hat, nämlich 1,6005. Es besteht aus:

2 Volumen Kohlengas . . . . 1,6856

6 Volumen Wasserstoffgas . . 0,4128

1 Volum Sauerstoffgas . . . . 1,1026

3,2010.

Die Hälfte davon ist 1,6005. Es enthält also, gleichwie das Aethyloxyd, die Hälfte seines Volumens Sauerstoffgas. Ob das Uebrigbleibende  $\frac{1}{2}$  oder 1 Volum ist, kann nach diesem einzigen Factum nicht entschieden werden; aber es folgt aus dem spec. Gewicht des Methylchlorürs, welches = 1,7448 ist. Aus der Analyse ist bekannt, dass der Chlorgehalt darin  $\frac{1}{2}$  Volum Chlor entspricht. Wird dessen Gewicht = 1,22017 von dem des Chlorürgases abgezogen, so bleibt für das andere halbe Volumen = 0,52473, welches für 1 Volumen Chlor oder für  $\frac{1}{2}$  Volumen Sauerstoffgas (welche Aequivalente sind) verdoppelt werden



muss, und dann für ein ganzes Volumen Methylgas . . . . . 1,0492 ausmacht; wird dann hierzu ein halbes Volumen Sauerstoffgas . . 0,5513 gefügt, so erhält man ein Volumen Methyl-

oxyd . . . . . = 1,6005, also genau so, wie der Versuch ergeben hat. Daraus folgt wieder, dass das Methyloxyd aus 2 Atomen Methyl und 1 Atom Sauerstoff besteht =  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}$ , und also eine dem Aethyloxyd analoge Zusammensetzung hat, dass in dem Methyl ein Volum Kohlengas und 3 Volumen Wasserstoffgas von 4 Volumen zu 1 Vol. verdichtet sind, und das 2 Volumen von diesem mit 1 Volum Sauerstoffgas zu 2 Volumen Methyloxydgas verbunden werden.

Dumas und Peligot fanden, dass 1 Volum ameisensaures Methyloxyd 2,084 wiegt; hiervon sind 0,80033 Methyloxyd, die genau ein halbes Volumen desselben betragen. Der Rückstand, 1,28277, muss also das Gewicht von einem halben Volum Ameisensäure sein. Diese Säure besteht aus:

2 Volumen Kohlengas . . . .	1,6856
2 Volumen Wasserstoffgas . .	0,1376
3 Volumen Sauerstoffgas . . .	3,3078
	<hr/> 5,1310.

Wenn sich diese 7 Volumen auf 2 verdichten, so wiegt 1 Volum Ameisensäure 2,5655, wovon die Hälfte 1,28275 beträgt, die sehr nahe mit dem übereinstimmt, was das ameisensaure Methyloxydgas gegeben hat. 1 Volumen Ameisensäure enthält also  $1\frac{1}{2}$  Volumen Sauerstoffgas. Aus der Verbindung mit Chlor (Dumas's Chloroform) sehen wir, dass das Radical, welches wir Formyl nennen wollen, 1 Volum beträgt.

Aus den Versuchen von Dumas ist es bekannt, dass die Flüssigkeit, die durch Destillation von schwachem Alkohol mit chlorigsaurem Alkali erhalten wird, aus dem Radical der Ameisensäure mit 3 Doppelatomen Chlor besteht, oder Ameisensäure ist, worin der Sauerstoff durch eine äquivalente Menge Chlor substituirt ist. Dieses Formylsuperchlorid hat in Gasform ein spec. Gewicht = 4,1163. Es besteht aus:

$$\begin{array}{rcl} 1\frac{1}{2} \text{ Volumen Chlorgas} & \dots & = 3,6605 \\ \frac{1}{2} \text{ Volumen Formylgas} & \dots & = 0,4558 \\ \hline & & 4,1163. \end{array}$$

Folglich wiegt 1 ganzes Volum Formyl = 0,9116, welches mit  $1\frac{1}{2}$  Volumen Sauerstoffgas = 1,6539 gibt. . . . . 1 Volum Ameisensäuregas = 2,5655, oder soviel, wie wir oben gefunden haben.

Daraus folgt, dass in dem Formyl sich 1 Volum Kohlengas und 1 Volum Wasserstoffgas zu 1 Volum Formyl verdichtet haben, und dass sich 2 Volumen davon mit 3 Volumen Sauerstoffgas verbinden und von 5 Volumen zu 2 Volumen Formylsäure oder Ameisensäure verdichten, die also besteht aus  $2\text{CH} + 3\text{O}$ , oder  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ .

Dumas und Peligot bestimmten das spec. Gewicht des Methylfluorürs in Gasform zu 1,186. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist es mit dem Chlortür analog zusammengesetzt, und enthält  $\frac{1}{2}$  Volum von jedem Bestandtheil. Wird nun von dem Gewichte desselben  $\frac{1}{2}$  Volum Methyl = 0,52473 abgezogen, so bleiben 0,66127 für  $\frac{1}{2}$  Volumen Fluor übrig, dessen spec. Gewicht in Gasform dann 1,32254 ist, welches vielleicht auf keine andere Weise bestimmt werden kann.

bleibt das Zahlenresultat dasselbe. Sucht man aber die einfachste und mit den Erfahrungen aus der unorganischen Natur am besten übereinstimmende Ansicht, so ist es gewiss die, welcher ich den Vorzug gegeben habe. Dumas ist vielleicht jetzt noch der Einzige, welcher mit Ernst die Ansicht vertheidigt, dass der Aether das Hydrat von Kohlenwasserstoff sei. Da er aber in allen seinen Arbeiten, worin der Aether abgehandelt wird, behauptet, dass er und sein nunmehr verstorbener Theilnehmer an einer älteren verdienstvollen Arbeit über die Aetherarten, Boullay, die Urheber beider Ansichten seien, und er in seinem Handbuche der angewandten Chemie, Th. V S. 91, zur Bestätigung, dass er und Boullay bereits im Jahre 1828 die Idee über den Aether als das Oxyd von  $C^2H^6$  dargestellt hätten, nichts anderes anzuführen weiss, als Folgendes: „Die Zusammensetzung dieses Körpers muss dann sein:

$$1 \text{ Volum Aethergas} = \begin{cases} 2 \text{ Volumen ölbildendes Gas} \\ 1 \text{ Volum Wassergas,} \end{cases}$$

so dürfte dieses mehr als ein Manöver zu betrachten sein, den Uebergang von der einen eigenen Hypothese zu der anderen vorzubereiten, denn als ein Versuch, sich mit einem so offenbar fremden Federchen zu schmücken, welches unter seinen übrigen wissenschaftlichen Zierden wirklich nicht bemerkt werden würde.

*Pflanzen-  
säuren.  
Blausäure in  
der Manjok-  
wurzel.*

Bekanntlich enthält die Wurzel von Janipha Manihot, oder die Manjokwurzel, ein flüchtiges und schnelltödtendes Gift, welches jedoch von der darin enthaltenen Stärke, die als Nahrungsmittel gebraucht wird, leicht und vollständig abgeschieden werden kann. Dieses Gift ist nach

den, von O. Henry und Boutron-Charlard \*) angestellten Versuchen freie Cyanwasserstoffsäure. Sie haben sowohl den Saft, wie die frischen Wurzeln, die von Westindien gesandt waren, untersucht und gefunden, dass sie beim Kochen im Destillationsgefäss Cyanwasserstoffsäure liefern, die in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd aufgefangen werden kann, woraus sie wohl characterisirtes Cyansilber fällt.

Liebig \*\*) hat Verschiedenes von Wichtigkeit in Betreff der Ameisensäure mitgetheilt. Die concentrirte wasserhaltige Ameisensäure ( $\text{CH O}^s + \text{H}$ ) ist bis jetzt unbekannt gewesen. Sie wird auf folgende Weise erhalten: Man legt wasserfreies ameisensaures Bleioxyd in ein weites, an dem einen Ende schmaler ausgezogenes und etwas gebogenes Glasrohr, so dass es in eine tubulirte, trockne Vorlage eingepasst werden kann. Durch das Bleisalz in dem Rohr wird dann über Chlorcalcium getrocknetes Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis es gänzlich in Schwefelblei verwandelt ist. Durch gelinde Erwärmung, die nicht völlig auf  $+100^\circ$  zu steigen braucht, wird dann die Säure aus dem Schwefelmetall ausgetrieben und in der Vorlage aufgefangen. Durch ein einmaliges Aufkochen des Destillats entweicht der Schwefelwasserstoff, und die Ameisensäure bleibt zurück. Sie bildet eine wasserklare, farblose Flüssigkeit, die an der Luft schwach raucht, einen äusserst durchdringenden Geruch besitzt, und bei  $-1^\circ$  in breiten glänzenden Blättern krystallisirt, wel-

Ameisen-  
säure.

\*) Journ. de Pharm. XXII, 118.

\*\*) Ann. der Pharmacie, XVII, 69.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

che bei  $+1^{\circ}$  wieder schmelzen. Ihr Kochpunkt ist bei  $+98^{\circ},5$ . Ihre Dämpfe können angezündet werden und brennen. Spec. Gew. = 1,2353, bei  $+12^{\circ}$ . Auf der Haut bringt sie ein höchst schmerzhaftes Gefühl hervor; die Stelle wird weiss und geht in ein Geschwür über, wie nach dem Verbrennen mit einem glühenden Eisen. Beim Verdünnen mit Wasser erhitzt sie sich nicht.

Für den chemischen Bedarf empfiehlt Liebig folgende Bereitung der Ameisensäure. Will man sie in grösserer Menge bereiten, so wendet man eine kupferne Destillirblase an. Man vermischt 1 Theil Stärke mit 4 Theilen sehr fein zerriebenen Braunsteins und 4 Theilen Wassers, und fügt unter stetem Umrühren 4 Theile Schwefelsäure hinzu. Dann erhitzt man gelinde durch ein wenig Stroh oder Papier, bis das Gemisch anfängt sich aufzublähen, setzt hierauf den Helm auf und destillirt, bis  $4\frac{1}{2}$  Theile Flüssigkeit, übergegangen sind. Das Destillat hat bei  $+12^{\circ}$  ein spec. Gew. = 1,025, und 100 Theile davon sättigen 10,6 Theile wasserfreien kohlsauren Natrons.

Will man sie in einer Glas-Retorte bereiten, so ist folgendes das beste Verhältniss: 10 Theile Stärke, 37 Theile Braunstein, 30 Theile Wasser, und 30 Theile Schwefelsäure. Soll die Masse nicht übersteigen, so muss die Retorte das 10fache Volum fassen können. Man destillirt 33,5 Theile Säure ab, die ein spec. Gewicht von 10,42 hat, und 100 Theile davon sättigen 15 Theile kohlsauren Natrons. Die in beiden Fällen erhaltene Säure ist nicht rein, sondern sie enthält schweflige Säure, Kupfer, u. d. gl. Sie wird gereinigt, indem man sie mit Kalkhydrat übersättigt, die

**Lösung des Kalksalzes** filtrirt und zur Trockne verdunstet. 10 Theile ameisen-saurer Kalkerde werden mit 8 Theilen Schwefelsäure, die mit 1½ bis 4 Theilen Wasser ver-dünnt ist, destillirt, wonach das Destillat von verschiedener Concentration sein muss. Mit 4 Theilen Wasser erhält man 9 Theile Ameisensäure von 1,075. Die stärkste Säure, welche durch Destillation mit Schwefelsäure erhalten werden kann, bekommt man durch Destillation von 18 Theilen fein zerriebenen ameisen-sauren Bleioxyds und 6 Theilen Schwefelsäure, die mit ein Theil Wasser verdünnt worden ist. Dadurch erhält man  $\text{CH}_3\text{O}^* + 2\text{H}$ , von 1,1104 spec. Gewicht. Sie kocht bei  $+106^\circ$ , erstarrt nicht bei  $-15^\circ$ , und ist eben so entzündlich und ätzend, wie die Säure mit 1 Atom Wasser.

Die höchst concentrirte Ameisensäure löst Quecksilberoxyd auf, ohne davon zersetzt zu werden, und bildet damit eine syropsdicke Flüssigkeit, die im luftleeren Raume zu einem körnigen, krystallinischen und in Wasser löslichen Salz eintrocknet. Bei der geringsten Erwärmung entwickelt sich daraus Kohlensäuregas, die Ameisensäure wird frei, während blendend weisses, nadel-förmiges ameisen-saures Quecksilberoxydul entsteht.

Ameisen-saures Quecksilberoxyd.

Ueber die sogenannte Aepfelsäure, welche aus Zucker durch Salpetersäure gebildet wird, sind von Erdmann\*) neue Versuche angestellt worden, welche die Natur dieser so lange problematisch gewesen Säure endlich aufzuklären

Metamorphische Weinsäure.

\*) Ann. der Pharmacie XXI, 1.

scheinen, was durch Guerin-Vary's Untersuchungen (Jahresb. 1835 S. 216) nicht genügend geschehen war. Bei Erdmann's Versuchen bestand die grösste Schwierigkeit in der Reindarstellung der Säure, zumal da bei ihrer Bereitung neben Oxalsäure auch Stärkengummi gebildet wird, welches sich mit den Salzen der Säure mischt und während der Operation allmählig in Humin (Malaguti's Ulin, Jahresb. 1837 S. 214) übergeht, weshalb man so wohl die Säure, wie ihre Salze, immer gefärbt erhält. Um dieses zu vermeiden, fällt man das nach Scheele's Methode dargestellte Kalkerdesalz mit Bleizucker; zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, wobei das Schwefelblei einen Theil des Humins zurückhält. Darauf wird die Säure mit Ammoniak gesättigt und wieder mit Bleisalz gefällt, und dieses noch etwa sechsmal wiederholt, bis alles Gummi in Humin verwandelt und abgeschieden worden ist. Dann erhält sich die Säure farblos und kann im luftleeren Raume zu einem klaren Syrup verdunstet werden. Aus der Verbrennung des Bleisalzes dieser Säure ergab sich ihre Zusammensetzung mit der Weinsäure gleich; und da ihre halb gesättigte Verbindung mit Kali einige Tage stehen gelassen wurde, schoss daraus saures weinsaures Kali an, worin allmählig die ganze Quantität überging. Da nun ganz dasselbe mit der Säure stattfindet, welche durch Schmelzen der gewöhnlichen Weinsäure bei etwa  $+120^{\circ}$  erhalten wird, so verglich Erdmann diese Säure mit der aus Zucker, und fand sie vollkommen identisch. Aus diesem Grunde nennt er diese Säure *Metaweinsäure*. Diese Nomenclatur ist nicht

gut; die Vorsetzung des griechischen Worts vor den deutschen Namen ist eine allerdings schon früher versuchte Benennungsart. Bei den Bezeichnungen deutscher Stammwörter muss sie aber vermieden werden, wiewohl sie in der französischen Nomenclatur vortrefflich ist. Inzwischen kann ich an ihre Stelle nichts vorschlagen, womit ich zufrieden wäre.

Die Sättigungscapacität der Metaweinsäure konnte nicht mit einiger Zuverlässigkeit bestimmt werden. Sie gibt bei Fällungs-Versuchen gemischte Verbindungen von ungleichen Sättigungsgraden, die die Gegenwart von sauren und basischen Salzen bezeichnen, und erhält man einmal eine neutrale Verbindung, so ist sie darin in Weinsäure übergegangen. Die Analysen der Bleisalze variirten zwischen  $Pb + 2m\bar{T}$  und  $Pb^2 m\bar{T}$ . Erdmann gibt an, dass das Bleisalz dieser Säure, welches in Wasser ein wenig löslich ist, in Flocken, die nicht krystallinisch sind, gefällt werde. Guerin-Vary erhielt es in Krystallblättchen, und ich habe es auch so erhalten, wenn z. B. ein metaweinsaures Salz mit ein wenig Essigsäure versetzt, damit beinahe bis zum Kochen erhitzt und hierauf mit einer Lösung von Bleizucker versetzt wird, so lange sich der Niederschlag wieder auflöst; beim Erkalten krystallisirt dann das Bleisalz in Blättern, die dem äpfelsauren Bleioxyd gleichen, aber kleiner und nicht so glänzend sind. Sie schmelzen beim Kochen mit Wasser, gleichwie das äpfelsaure Bleioxyd.

Der Uebergang der Metaweinsäure in Weinsäure wird am besten wahrgenommen, wenn man eine concentrirte Lösung des Kalksalzes sich selbst



überlässt. Dann schiesst daraus allmählig weinsäure Kalkerde an, innerhalb wenig Stunden, wenn die Säure aus geschmolzener Weinsäure, und nach ein Paar Tagen, wenn sie aus Zucker mit Salpetersäure bereitet worden ist. Bei dieser Gelegenheit habe ich eine Erfahrung von Buchner d. J. hinzuzufügen. Die Traubensäure gibt, wenn sie vorsichtig geschmolzen wird, dieselbe veränderte Säure, wie die Weinsäure, und diese Säure geht allmählig in Weinsäure über. Dadurch hat man einen Weg, die Traubensäure in Weinsäure zu verwandeln.

Fremy hat die Veränderungen untersucht, welche die Weinsäure bei der Behandlung mit Schwefelsäure in mässiger Wärme erleidet. Man erhält dann eine zerfliessliche Säure, welche die Zusammensetzung der Weinsäure noch behalten hat, die aber in trockner Gestalt 2 Atome Wasser enthält. Mit Basen bildet sie andere Salze als die Weinsäure, welche in neutralem Zustande aus 2 Atomen Basis und 3 Atomen Säure bestehen. Ueberlässt man die in Wasser aufgelöste Säure einige Zeit sich selbst, so geht sie allmählig in gewöhnliche Weinsäure zurück; erhitzt man aber diese Lösung, so setzt sich daraus eine in Wasser unlösliche Säure ab, welche aus  $3(C^4H^4O^6) + H$  besteht, und welche mit Basen Salze bildet, worin 1 Atom Basis, z. B. Kali oder Bleioxyd, mit einer Menge der neuen Säure verbunden ist, welche 3 Atome der Weinsäure repräsentirt. Bei diesem Verhalten ahmt die Weinsäure also die Phosphorsäure nach. Diese Thatfachen, welche bis jetzt erst summarisch angegeben worden sind, und auf welche ich im nächsten Jahresberichte

wieder zurückzukommen gedenke, sind von grosser Wichtigkeit. Sie zeigen uns Verhältnisse in Rücksicht auf Isomerie von besonders aufklärender Natur. Es ist klar, dass nur von der Traubensäure und Weinsäure gesagt werden kann, dass sie in der eigentlichen Bedeutung des Wortes isomerisch sind. Die von Fremy entdeckten Verhältnisse sind, gleichwie wahrscheinlich auch die verschiedenen Phosphorsäuren, polymerische Modificationen von denselben relativen Atomenzahlen, die unter dem Einfluss verschiedener Umstände aus der einen in die andere übergehen können. Aus Erdmann's Versuchen ist nicht klar zu sehen, ob seine Säure dieselbe ist, wie die von Fremy durch Schwefelsäure hervorgebrachte; aber es ist sehr wahrscheinlich. Beim gelinden Schmelzen der krystallisirten Weinsäure, verliert sie vermuthlich  $\frac{1}{2}$  Atom oder so viel Wasser, als zur Bildung von  $2\text{H} + 3(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^5)$  nöthig ist, und vertauscht dieses Wasser dann gerade auf mit Basen. Diese Verhältnisse werfen auf die Eigenthümlichkeiten der Citronensäure Licht, so wie auf die Vermuthung, zu welcher ich durch sie geführt wurde, dass nämlich die Citronensäure mit Leichtigkeit und durch geringe Veranlassungen sich auf mehrfache Weise umsetzen könne, von  $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$  zu  $\text{C}^5\text{H}^5\text{O}^5$ ,  $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^6$ , auch ganz aufhören könne, Citronensäure zu sein und wieder zurückzugehen, indem sie Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse, worin sie Wasser bilden, abgibt und wieder aufnimmt, u. s. w. Auf diese Weise strebt man vergebens eine Zeitlang, Verhältnisse klar einzusehen, welche sich zu einer anderen Zeit von selbst aufklären durch Entdek-

kungen, von denen man sich vor der Hand keinen Begriff machen konnte.

Brenzcitronensäure.

Baup<sup>\*)</sup> hat eine neue Brenzcitronensäure beschrieben, welche nicht mit der, welche Dumas (Jahresb. 1835 S. 218.) analysirt hat, identisch, mit dieser aber isomerisch sein soll. Die hauptsächlichste Verschiedenheit soll in ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser liegen, indem die neue Säure in Wasser viel weniger löslich ist, wovon sie, bei  $+20^{\circ}$ , 12 Theile und bei  $+10^{\circ}$  17 Theile erfordert, während die andere nur 3 Theile bedarf.

So bald nadelförmige Krystalle anfangen anzuschliessen, hat man nur die vorher bekannte Säure noch in der Lösung. Die bis dahin auskrystallisirte Säure wird noch einmal aufgelöst und umkrystallisirt, um sie von der etwa eingemischten nadelförmigen Säure zu reinigen. Die neue Säure krystallisirt in stumpfen Rhomboïdal-Octaëdern. Diese Krystalle zeigen 2 Durchgänge, wovon der eine sehr glatte Oberflächen besitzt. Die Säure ist in warmem Wasser viel löslicher als in kaltem, und krystallisirt beim Erkalten sehr leicht. Bei  $+15^{\circ}$  löst sie sich in 4 Theilen 88procentigen Alkohols. Auch ist sie in Aether löslich. Sie schmilzt bei  $+161^{\circ}$  und erstarrt wieder krystallinisch. Darüber sublimirt sie unverändert. Sie besteht aus  $C^5H^4O^3$ , und die krystallisirte Säure enthält 1 Atom Wasser. Sie hat etwas Neigung saure Salze zu bilden, fällt Bleiessig und färbt Eisensalze röthlich.

Das Kalisalz krystallisirt schwierig, zerfliesst und wird nicht von Alkohol gelöst. Das saure Salz bildet kleine, an der Luft unveränderliche

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 182.

**Prismen.** Das *Natronsalt* zerfließt. Das saure Salz ist leichtlöslich und bildet undurchscheinende, faserige Krystalle. Das *Ammoniaksalt* ist auch zerfließlich. Das saure Salz krystallisirt mit 2 verschiedenen Mengen Wassers. Bei  $+20^{\circ}$  krystallisirt es mit 2, und ungefähr bei  $+10^{\circ}$  oder darunter mit 4 Atomen Wassers. Das erstere schiesst in Tafeln und das letztere in langen Prismen an. Das *Barytsalt* krystallisirt beim Erkalten in rhomboïdalen Tafeln, und enthält 2 Atome Krystallwasser. Das *Strontiansalt* krystallisirt in Gruppen von feinen Nadeln. Das saure Salz bildet Blätter. Das *Kalksalt* krystallisirt in Nadeln, bedarf 43 Theile Wassers von  $+18^{\circ}$ , und ist nicht löslicher in warmem Wasser. Das saure Salz krystallisirt in Blättern und wird von 14 Theilen Wassers von  $+12^{\circ}$  aufgelöst. Das neutrale enthält 1, und das saure 3 At. Wasser. Das *Talkerdesalt* bildet eine gummiähnliche Masse. Das *Bleioxydsalt* ist ein pulverförmiger, weisser Niederschlag, welcher 1 Atom Wasser enthält. Das *Manganoxydsalt* ist löslich und bildet eine röthliche Kruste. Das *Nickeloxydsalt* ist ein wenig lösliches, blaugrünes Pulver. Das *Kupfersalt* bildet microscopische, wenig lösliche blaugrüne Nadeln. Das *Silberoxydsalt* bildet ein weisses, wasserfreies Pulver. *Quecksilberoxydul-* und *Eisenoxydulsalze* werden von den neutralen Salzen der Säure gefällt, die ersteren mit weisser, die letzteren mit rother Farbe.

Für diese Säuren schlägt Baup folgende Nomenclatur vor: *acide citribique* für die bereits bekannte, und *acide citricique* für die von ihm entdeckte Säure. Hierauf folgen *acide citridique*

und acide citrique für die, welche noch entdeckt werden können.

**Equisetsäure**  
ist Malein-  
säure.

**Barytsalz**  
derselben.

**Silbersalz.**

Vor einigen Jahren entdeckte Bräconnot in den Equisetum-Arten eine eigenthümliche Säure, welche er Equisetsäure (Jahresb. 1830 S. 210, 261.) nannte. Diese Säure ist von Regnault \*) näher untersucht worden. Derselbe fand, dass sie eine von den 2 isomerischen Brenzäpfelsäuren ist, welche Pelouze (Jahresb. 1836 S. 264) entdeckt hat, nämlich die, welche er Maleinsäure genannt hat. Ein Erkennungszeichen dieser Säure giebt er in folgendem Verhalten zur Baryterde an. Vermischt man eine etwas concentrirte Lösung von Maleinsäure mit gesättigtem Barytwasser, bis die Flüssigkeit neutral ist, so wird der Niederschlag, welcher sich anfänglich bildet, wieder aufgelöst, und am Ende erhält man einen geringen Niederschlag ungelöst. Nach einigen Minuten erstarrt aber die ganze Masse zu einer zitternden Gelée, die der gallertartigen Thonerde gleicht. Nach dem Trocknen bildet sie ein Haufwerk von feinen Blättchen, die durch Abdampfen einer verdünnten Lösung grösser erhalten werden können. Dieses Salz enthält 6,67 Procent Wasser = 1 Atom. Ihr Silbersalz ist etwas löslich in Wasser. Es ist ein weisses Pulver, welches bei  $+120^{\circ}$  noch nichts an Gewicht verliert, bei  $+148^{\circ}$  wird es aber augenblicklich mit einer schwachen Explosion zersetzt, wobei eine dunkelgraue, metallisch glänzende Masse bleibt, welche dieselbe ist, deren ich bereits oben beim Kohlenstoffsilber erwähnte. Dabei wird auch eine Säure gebildet, die jedoch

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 208.

Regnault nicht in grösserer Menge erhalten konnte, welche aber die Eigenschaft besitzt zu krystallisiren und eine Lösung von Bleizucker zu fällen.

Benzoëssäure  
verbunden  
mit Brom.

Peligot \*) hat gefunden, dass, wenn man benzoësaures Silberoxyd der Einwirkung von Bromgas aussetzt, dieses Gas von dem Salz absorhirt, und nach Ausziehung der rückständigen Masse mit wasserfreiem Aether Bromsilber ungelöst erhalten wird. Durch Verdunstung der Lösung erhält man dann einen festen sauren Körper, der wasserfrei ist und aus Benzoëssäure besteht, die mit dem Sauerstoff des Silberoxyds und mit Brom verbunden ist. Er ist eine eigenthümliche neue Säure, welche unter  $+100^{\circ}$  schmilzt, von Wasser gelöst wird, und aus einer in der Wärme gesättigten Lösung krystallisirt. Mit den Basen bildet sie Salze, worin der Sauerstoff der Säure 4 mal so viel beträgt, als der der Basis. Ihr Silbersalz ist in Wasser löslich. Den Bromgehalt hat Peligot nicht angegeben, so wie auch nicht, wie er diese Säure zusammengesetzt betrachtet, und, sonderbar genug, sind auf die erste, beinahe jahralte kurze Notiz von dieser Entdeckung bis jetzt keine nähere Angaben gefolgt. Versucht man, sich über die Natur dieser neuen Verbindung einen Begriff zu machen, so kann er schwerlich anders als folgendermassen ausfallen: ein Doppelatom Brom ersetzt das Silberatom in  $\text{AgBz}$ . Daraus entsteht entweder  $\text{Br} + \text{Bz}$  oder  $\text{Br} + \frac{1}{2}\text{Bz}$ , nach den 2 verschiedenen Ansichten, welche wir über die Natur der Säuren und deren Salze haben. Der neue Körper ist also eine Verbindung

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 544.

von unterbrochener Säure mit Benzoesäure, der schwefelsauren Benzoesäure analog. Sie verbindet sich mit Wasser und Basen in demselben Sättigungsgrade, wie die stärkere von diesen Säuren, auf dieselbe Weise, wie die schwefelsaure Benzoesäure. Peligot gibt an, dass es ihm nicht geglückt sei, eine entsprechende Chlorverbindung hervorzubringen, dass aber wasserfreie oxalsaure und essigsäure Salze mit Brom entsprechende saure Verbindungen liefern, welche jedoch nicht beschrieben worden sind.

#### Mandelsäure.

Im Jahresberichte 1833 S. 235 führte ich einige Angaben von Winkler über Versuche mit Bittermandelwasser an. Bei dieser Gelegenheit glaubte Winkler, einen eigenthümlichen sauren Körper entdeckt zu haben, welchen er später genauer untersuchte und Mandelsäure \*) nannte. Das Resultat dieser neuen Untersuchung hat zur Entdeckung wichtiger Verhältnisse geführt: Die Bereitung der Mandelsäure wird folgendermassen beschrieben: 30 Unzen bittere Mandeln werden bis  $+36^{\circ}$  erwärmt und dann das fette Oel ausgepresst. Darauf werden sie auf's Neue zerstoßen und mit 90 Pfund Wasser in einem luftdicht verschlossenen Apparat destillirt, bis 10 Pfund Wasser übergegangen sind, die auf's Neue destillirt werden, bis 5 Pfund übergegangen sind. Diese 5 Pfund werden mit dem darin abgeschiedenen Bittermandelöl wohl durchgeschüttelt, darauf mit 4 Unzen Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gewicht vermischt und in einer flachen offenen Porcellanschale im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Nachdem aller Geruch nach Chlorwasser-

\*) Ann. der Pharmacie VIII, 310.

stoffsäure verschwanden war, waren 330 Gran einer gelbweissen, undeutlich krystallisirten Salzmasse geblieben, die mit kaltem Aether behandelt wurde, wobei 90 Gran Salmiak ungelöst zurückblieben. Der Aether liess beim Verdunsten eine weissgelbe Masse von krystallinischer Textur und saurem Geschmack zurück. Von Wasser wurde diese ohne Farbe aufgelöst, wobei 1 Gran eines gelben, flockigen, nach bitteren Mandeln riechenden Harzes ungelöst blieb. Die erhaltene Lösung in Wasser gab beim Verdunsten die Mandelsäure. Diese ist so leicht löslich in Wasser, dass sie erst nach dem Verdunsten bis zur Syrupsdicke anfängt zu krystallisiren, worauf sie dann bald zu einer krystallinischen, aus Blättern verwebten Masse erstarrt. Diese Blätter sind glasglänzend und durchscheinend, schmecken scharfsauer aber eigenthümlich und hinterher zusammenziehend. Sie riecht schwach nach gestossenen süssen Mandeln, schmilzt leicht unter Verlust von Wasser, zu einem gelblichen Oel, welches zu einer durchscheinenden, gummiähnlichen Masse wieder erstarrt. Bei stärkerer Erhitzung wird sie zerstört und verkohlt mit Verbreitung eines angenehmen Bittermandelgeruchs, und bei der trocknen Destillation gibt sie zuerst Bittermandelöl und hinterlässt in der Retorte eine harzähnliche Masse, die durch stärkere Hitze weiter zersetzt wird. Von concentrirten Säuren wird sie nicht geschwärzt; wiewohl doch solche, nicht genauer angegebene Erscheinungen eintreffen, nach welchen man auf eine partielle Zersetzung der Säure schliessen kann. Sie treibt Kohlensäure aus kohlensauen



Salzen und bildet mit den Basen eigenthümliche Salze.

Die Mandelsäure ist von Liebig \*) analysirt worden. Er hat sowohl die krystallisirte Säure, als auch ihre Verbindungen mit Kupfer- und Silberoxyd verbrannt. Das Resultat davon ist, dass die freie Säure, so wie auch ihr Kupferoxydsalz 1 Atom chemisch gebundenen Wassers enthalten, welches in dem Silbersalz nicht enthalten ist. Die Analyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	67,886	16	67,943
Wasserstoff . . .	5,164	14	4,852
Sauerstoff . . .	26,950	5	27,205.

Nach dieser Analyse kann sie bestehend betrachtet werden aus:

1 Atom Ameisensäure . . . =  $2C + 2H + 3O$

1 Atom Bittermandelöl . . =  $14C + 12H + 2O$

1 Atom Mandelsäure . . . =  $16C + 14H + 5O$

Ihr Atom wiegt 1810,0.

Diese Ansicht ist jedoch nicht nur eine wahrscheinliche Verbindungsweise, sondern es lässt sich beweisen, dass die Mandelsäure eine von den Verbindungen zwischen Säuren und einem organischen Körper ist, welchen die Säure in ihren Salzen mitführt, wovon die Beispiele jetzt sehr zahlreich zu werden anfangen. Denn, wenn die in Wasser aufgelöste Mandelsäure mit fein zerriebenem Braunstein destillirt wird, so wird die Ameisensäure darin unter Entwicklung von Kohlensäuregas zersetzt, während das Bittermandelöl bei der Destillation unverändert übergeht,

\*) Ann. der Pharmacie VIII, 319.

und sich darauf an der Luft in wasserhaltige Benzoësäure verwandelt. Kocht man die Mandelsäure mit Salpetersäure, so entwickelt sich Kohlensäuregas und Stickoxydgas, und aus der erkalteten Flüssigkeit schießt Benzoësäure an. Leitet man Chlorgas in eine Lösung der Mandelsäure in Wasser, so setzt sich Chlorbenzoyl ab und, mischt man unter fortgesetztem Einleiten des Gases Kalihydrat hinzu, bis das Chlorbenzoyl verschwunden ist, so hat man in der Lösung ein Gemisch von Chlorkalium, und kohlensaurem und benzoësaurem Kali, woraus Säuren Kohlensäure entwickeln und Benzoësäure fallen. Es ist also unzweifelhaft, dass die Mandelsäure *Benzoylwasserstoff-Formylsäure* ist. Sie wird gebildet, wenn man ein Gemisch von Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl) -Cyanwasserstoffsäure und Wasser mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wobei sich die Cyanwasserstoffsäure mit dem Wasser zersetzt zu Ammoniak, welches sich mit der Chlorwasserstoffsäure verbindet, und zu Ameisensäure, die sich in dem Augenblicke ihrer Bildung mit dem Benzoylwasserstoff vereinigt. Die Sättigungscapacität dieser Säure entspricht der der darin enthaltenen Ameisensäure.

Das *Kalisalz* ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol. Es trocknet zu einer weichen, fettig anzufühlenden Masse ein; schmeckt nicht scharf oder salzig, aber etwas nach süßen Mandeln. Es hat etwas von dem Mandelgeruch der Säure. Das *Ammoniaksalz* gleicht dem Kalisalze, ist aber noch leichtlöslicher. Das *Barytsalz* krystallisirt in kurzen harten Prismen, die von Wasser schwieriger gelöst werden, als das Kalisalz. Das *Sil-*

**beroxydsalz** fällt in Gestalt eines schweren, weissen Pulvers nieder. Es ist löslich in kochendem Wasser, und daraus krystallisirt in ziemlich grossen, gelblichen Blättern, ein Silbersalz, welches ganz dem benzoësauren Silberoxyd gleicht, was es auch vielleicht sein kann, da die gelbe Farbe eine vorhergegangene Zersetzung anzeigt.

Gerbsäure.

Leconnet \*) hat angegeben, dass, wenn man feingesiebtes Galläpfelpulver mit so viel Aether übergiesst, als zur Bildung eines dünnen Breis erfordert wird, damit gut verschlossen 24 Stunden stehen lässt, und zwischen starkem Leinen presst, man eine Flüssigkeit erhalte, deren Consistenz zwischen Syrup und Honig variire. Die ausgepresste Masse wird wieder mit Aether angerührt und noch einmal gepresst, wobei man das Presstuch in dasselbe oder in ein besonderes verschliessbares Gefäss legen muss, damit es sich weich erhalte und die Masse durchlasse. Nach der zweiten Auspressung entspricht der rückständige Gerbsäuregehalt nicht mehr dem Verlust an Aether. Durch Verdunsten der Lösung in Aether bleibt die Gerbsäure zurück, deren Menge nach verschiedenen gut beschaffenen Galläpfeln zwischen 40 und 60 Procent variirt. Nach der von Pelouze angewandten Verdrängungsmethode erhält man nicht so viel, und muss dabei viel grössere Mengen Aethers anwenden.

Galläpfelsäure.

Robiquet \*\*) hat gefunden, dass wenn 10 Grammen Galläpfelsäure in 50 Grammen concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und dabei bis auf

\*) Journ. de Pharmacie XXII, 149.

\*\*) Journ. de Pharmacie XXII, 483.

+140° erhitzt werden, man eine karminrothe Lösung erhält, woraus sich beim Erkalten eine schöne, braunrothe Substanz, theils in Flocken, theils in schweren Körnern, absetzt. Diese Körner sind kleine, kermesähnlich gefärbte und in Wasser beinahe unlösliche Krystalle, von denen daher die Schwefelsäure leicht abgewaschen werden kann. Man erhält davon mehr als die Hälfte der Galläpfelsäure. Dieser Körper enthält Wasser, wovon er bei +120° 10½ Procent verliert, besitzt ganz die Zusammensetzung der Ellagsäure, liefert aber mit Basen Verbindungen, die andere Eigenschaften besitzen, wie die ellagsauren Salze. Mit Kali bildet er z. B. ein sehr leicht lösliches, krystallisirendes Salz. Er kann zum Färben gebraucht werden, und gibt dieselben Farbentöne wie Krapp, widersteht aber nicht dem Chlorwasser.

Als Robiquet die Galläpfelsäure mit einer sehr concentrirten Lösung von Chlorcalcium kochte, erhielt er aus der Lösung abgesetzte feine Krystallkörner, die Galläpfelsäure und Chlorcalcium enthielten, wiewohl Robiquet's Versuche nicht richtig darthun, ob sie eine Verbindung von galläpfelsaurer Kalkerde oder von Galläpfelsäure mit Chlorcalcium sind. Robiquet glaubt das Letztere. Bei der trocknen Destillation liefern sie eine saure rothe Flüssigkeit, die einen rothen Farbstoff, Chlorwasserstoffsäure und Brenzgalläpfelsäure enthält, und lassen Kohle und basisches Chlorcalcium zurück.

Malaguti \*) hat gezeigt, dass das, was wir bisher für wasserfreie Schleimsäure hielten, 1

Galläpfelsäure und Chlorcalcium.

Schleimsäure.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 91.  
Berzélius Jahres-Bericht XVII.

Atom Wasser enthält, und eigentlich wasserhaltige Schleimsäure ist. Die Veranlassung dazu war, dass er schleimsaures Aethyloxyd hervor gebracht hatte, wobei es eine Verbindung von Schleimsäure mit Kohlenwasserstoff zu sein schien, welche nicht das Wasser enthielt, womit dieser nach Dumas's Theorie Aether bildet. Es wurde ihm dann wahrscheinlich, dass die Schleimsäure Wasser enthalte, weshalb er schleimsaures Ammoniak und schleimsaures Silberoxyd analysirte, wodurch es sich ergab, dass die Schleimsäure nicht aus  $C^6 H^{10} O^8$  bestehe, wie es aus der Analyse des Bleisalzes folgt, sondern aus  $C^6 H^8 O^7 + H$ .

Campher-  
säure.

Malaguti \*) hat die Camphersäure einer neuen Analyse unterworfen. Nach Dumas's und Liebig's Analysen ist sie aus 2 Atomen Campher und 5 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet worden  $= 2C^5 H^8 + 5O$ . Malaguti fand die krystallisirte Säure zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	
Kohlenstoff . . . . .	60,20	10	60,46
Wasserstoff . . . . .	8,00	16	7,89
Sauerstoff . . . . .	31,79	4	31,65

Durch Versuche, diese Säure mit Aethyloxyd zu einer eigenthümlichen Aetherart zu verbinden, fand er, dass sie ein Atom Wasser enthält, und dass ihre richtige Zusammensetzung  $= C^{10} H^{14} + 3O$  ist, woraus für die krystallisirte Säure die Formel  $C^{10} H^{14} O^3 + H$  folgt.

Laurent\*\*) ist auf einem mehr directen Wege genau zu demselben Resultat gekommen. Er fand

\*) L'Institut No. 190. 20. Dec. 1836. p. 436.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 207.

nämlich, dass diese Säure beim Erhitzen erst ihr Wasser abgibt und dann wasserfrei sublimirt wird. Als diese sublimirte Säure mit wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt und durch Verbrennung analysirt wurde, gab sie:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . . .	66,01	10	66,37
Wasserstoff . . . . .	7,88	14	7,58
Sauerstoff . . . . .	26,11	3	26,05

Diese Form der Camphersäure ist vorher unbekannt gewesen, sie wurde auch von Malaguti bei seinen Versuchen mit camphersaurem Aethyloxyd hervorgebracht. Inzwischen scheint die wasserfreie Säure, gleichwie die wasserfreie Schwefelsäure, ein Körper von anderer Art zu sein, wie die wasserhaltige Säure. Dem Anschein nach ist sie in Wasser unlöslich,\* sie löst sich aber allmählig darin auf, wenn sie damit gekocht wird, und verwandelt sich in wasserhaltige Säure. Sie ist auch in Alkohol weniger löslich, als die wasserhaltige. Aus dem Alkohol krystallisirt sie allmählig in langen, sechsseitigen Prismen, mit 2 viel breiteren Seiten und vierseitiger Zuspitzung. Camphersaures Ammoniak liefert bei der trocknen Destillation kein Amid, sondern Wasser und Ammoniak, und zuletzt wasserfreie Säure.

Pelletier \*) hat eine Arbeit über das Verhalten der Salzbilder zu den vegetabilischen Salzbasen mitgetheilt, worin er vorläufig die Verbindungen beschreibt, die von Jod mit einigen Basen gebildet werden. Pelletier ist der Meinung, dass sich das Jod mit den Basen verbinde, ohne deren

*Vegetabilische Salzbasen.*

Verbindung derselben mit Salzbildern.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 164.

Zusammensetzung auf irgend eine Weise zu verändern; aus der Abhandlung kann man aber nicht entdecken, dass er einen einzigen Versuch gemacht habe, um zu bestimmen, dass dem so sei, so dass man in Betreff dieser Frage noch eben so ungewiss bleibt, wie vorher. Wird eine vegetabilische Salzbase mit dem Gewicht eines Doppelatoms Jod gerieben, so dass sie vollkommen gemischt werden, so vereinigen sie sich zu einer mehr oder weniger gefärbten Masse, welche Wasser zwar färbt, sich aber, selbst beim Kochen, nur unbedeutend darin auflöst. Dagegen wird sie weit besser von kochendem Alkohol aufgelöst, welcher beim Erkalten die Jodverbindung in glänzenden, meistens gelben Blättern absetzt. Durch Verdunsten erhält man noch mehr davon, und am Ende kommt ein ungefärbtes Salz, welches die Jodwasserstoff-Verbindung der Base ist, ebenfalls ein in Wasser wenig lösliches Salz. Pelletier leitet die Bildung des jodwasserstoffsäuren Salzes als einen gleichzeitigen Vorgang von dem Alkohol ab; ohne dabei seine Aufmerksamkeit darauf zu richten, dass, nachdem die Jodverbindung mit der Base vor dem Zusatz des Alkohols einmal als gebildet betrachtet wird, die Bildung der Jodwasserstoffsäure auf Kosten des Alkohols eine verwickelte Reaction voraussetzt. Man hat einigen Grund zu vermuthen, dass das Verhalten hier anders sei, als Pelletier annimmt, und dass der Salzbilder einer Portion der Pflanzenbase einige Atome Wasserstoff entzieht, um damit Jodwasserstoffsäure zu bilden, die sich mit einem unzersetzten Theil derselben verbindet. Die, auf diese Weise weggenommenen Wasserstoffatome werden

vielleicht durch Jodatome ersetzt; dann aber ist die neue Verbindung auch nicht mehr ein Jodür der Base, sondern das Jodür eines anderen Körpers. Diese Jodüre werden durch Ammoniak durchaus nicht zersetzt, und durch Kali und Natron nur langsam beim Kochen. Säuren zersetzen sie nicht, ohne nicht gleichzeitig zersetzend auf die Basen zu wirken. Bei den Analysen, welche Pelletier mit solchen Jodüren anstellte, um durch den Gehalt an Kohlenstoff bei der Verbrennung die in der Verbindung enthaltene Menge von Pflanzenbase zu bestimmen, erhielt er so viel Kohlenstoff, dass dieser bis zu  $2\frac{1}{2}$  Procent der Basis mehr entsprach; als es bei dem gefundenen Jodgehalt möglich war. Alles dieses verräth also, dass die Frage, ob die Pflanzenbasen sich unverändert mit Salzbildern verbinden, noch nicht entschieden ist.

Das *Jodstrychnin* krystallisirt in gelben, glänzenden Blättern, die dem Musivgold ähnlich sind. Es besitzt einen schwachen Geschmack, der erst nach einer Weile bitter und zusammenziehend wird. Es schmilzt nicht eher als bei anfangender Zersetzung. Von Wasser, selbst kochendem, wird es wenig gelöst. Kochender Alkohol von 90 Procent ist sein bestes Lösungsmittel. Schwächerer, so wie wasserfreier Alkohol lösen weniger davon auf. In Aether ist es unlöslich. Diese Verbindung besteht nach Pelletier aus 1 Atom Strychnin und 1 Doppelatom Jod.

Jodstrychnin.

Pelletier hat diese Verbindung mit jodsaurem und jodwasserstoffsauerm Strychnin verglichen. Das erstere dieser Salze wird durch Behandlung der Säure mit Strychnin im Ueberschuss erhalten. Das Salz krystallisirt nach dem Ver-

Jodsaures Strychnin.



Jodwasser-  
stoffsäures  
Strychnin.

donsten in langen Nadeln, die dem Cyanquecksilber gleichen, ist wasserfrei und besteht aus 1 Atom Basis und 1 Atom Säure. Das jodwasserstoffsäure Strychnin ist sehr schwer löslich und kann durch doppelte Zersetzung aus Jodkalium mit einem löslichen Strychninsalz erhalten werden. Es ist farblos, schuppig, schmeckt bitter und löst sich viel leichter in Alkohol, als in Wasser. Es besteht aus 1 Atom Basis und 1 Doppelatom Jodwasserstoffsäure.

Schwefel-  
cyanwasser-  
stoffsäures  
Strychnin.

Im Jahresb. 1836 S. 284 führte ich eine Angabe von Artus an, das nämlich Strychnin in seinen Auflösungen durch Schwefelcyankalium zu erkennen. Man hat zu zeigen gesucht, dass dieses Reagens unzuverlässig sei, weil Chinin und Codein auch dadurch gefällt werden. Artus\*) hat dargelegt, dass diese Basen damit zwar einen Niederschlag geben, der aber sehr gering, pulverförmig und in der Flüssigkeit unlöslich ist, woraus er niedergefallen, wenn sie damit auf + 70° erhitzt wird; hierdurch unterscheiden sie sich gut von der Strychnin-Verbindung, welche dann aufgelöst wird und beim Erkalten in schönen weissen, seidenglänzenden Nadeln wieder anschiesst.

Brucin mit  
Jod und des-  
sen Säuren.

Das Brucin verbindet sich nach Pelletier's Versuchen mit Jod beim Zusammenreiben mit ein wenig Wasser. Die Masse erweicht in der Wärme, erhärtet aber beim Erkalten wieder. Wasser löst wenig davon auf. 90procentiger Alkohol löst sie beim Kochen auf, und setzt das Aufgelöste theils beim Erkalten, theils nach dem Ver-

\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 252.

dunsten in Form eines sehr leichten, braunen Pulvers ab, und am Ende erscheinen farblose Krystalle von jodwasserstoffsäurem Brucin. Das braune Pulver besteht aus 1 Atom Brucin und 2 Doppelatomen Jod. Eine Verbindung mit halb soviel Jod fällt in Gestalt eines brandgelben Pulvers nieder, wenn man in eine kalte Lösung von Brucin in Alkohol eine kalte Lösung von Jod in Alkohol eintropft.

Jodsaures Brucin wird erhalten, wenn verdünnte Jodsäure genau mit fein zerriebenem Brucin gesättigt wird. Wird diese Lösung bei gelinder Wärme zur Krystallisation verdunstet, so theilt sich das Salz in ein basisches, undurchscheinendes, seideglänzendes, und in ein saures, welches durchscheinende, 4seitige Prismen bildet. Das jodwasserstoffsäure Salz schießt in durchscheinenden, quadratischen Tafeln an, ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber löslicher als das Strychninsalz, und viel leichtlöslicher in warmem Wasser. Von Alkohol wird es leichter als von Wasser gelöst. Es besteht aus 3 Atomen Brucin und 2 Atomen Jodwasserstoffsäure.

Pelletier fand ferner, dass das Morphin durch Jod wesentlich verändert wird. Dabei entstehen jodwasserstoffsäures Morphin und eine braune, jodhaltige, in Alkali lösliche Substanz. Zur Bildung derselben Substanz gibt auch Jodsäure mit Morphin Veranlassung. Mit Jodwasserstoffsäure bildet das Morphin ein weisses seideglänzendes Salz, welches löslicher in Wasser ist, als die vorhergehenden jodwasserstoffsäuren Salze.

Das Codein soll sich mit Jod zu einer braunen, in Alkohol löslichen Masse verbinden, dabei

Morphin.  
Einfluss von  
Jod und Jod-  
wasserstoff-  
säure darauf.

Codein mit  
Jod und des-  
sen Säuren.

aber mehr jodwasserstoffsäures Salz, als die vorhergehenden, geben. Das jodsaure Codein krystallisirt nur bei Ueberschuss an Säure. Es bildet platte, feine, fächerförmig vertheilte Nadeln. Das jodwasserstoffsäure Codein gleicht dem Morphinsalz, unterscheidet sich aber davon dadurch, dass es nicht durch Ammoniak gefällt wird.

Thebain.  
Zusammen-  
setzung des-  
selben.

Kane \*) hat das Thebain (Jahresb. 1837, S. 205) analysirt, und Resultate erhalten, die von denen Pelletier's und Couërbe's abweichen. Seine Analyse geschah unter der Leitung von Liebig und verdient also Vertrauen. Das Folgende weist die erhaltenen Resultate aus:

	Kane gefunden		Berech- net	Pelletier Atome	Cou- ërbe
Kohlenstoff	74,57	74,41	74,07	25 71,31	71,97
Wasserstoff	6,83	6,78	6,89	28 6,29	6,46
Stickstoff .	6,89	6,94	6,94	2 4,41	6,39
Sauerstoff.	11,71	11,87	12,10	3 17,99	15,18

Dies gibt das Atomgewicht zu 2562,675. Dieses Atomgewicht war schwierig zu controliren, weil das Thebain das Chlorwasserstoffsäuregas in 2 Verhältnissen aufzunehmen scheint, wovon das eine 16,5 und 17,4 auf 100 Thebain und das andere 32,64 und 34,0 auf 100 Th. beträgt. Danach kann das Atomgewicht zu 2623 bis 2788 berechnet werden; bei allen Versuchen aber, das Thebain mit Chlorwasserstoffsäuregas zu sättigen, wurde eine harzähnliche, theilweise geschmolzene Masse erhalten, die eine angefangene Zersetzung andeutet.

Cinchonin

Werden Cinchonin und Chinin mit der Hälfte

\*) Ann. der Pharmacie XIX, 7.

ihres Gewichts Jod zusammengerieben, so verbinden sie sich nach Pelletier\*) damit, die Verbindung ist beim Kochen in 90procentigem Alkohol löslich, woraus sie in safrangelben Blättern erhalten wird, und am Ende kommt jodwasserstoffsäures Salz in Gestalt schwammähnlicher farbloser Auswüchse. Die Verbindungen dieser verschiedenen Basen sind einander so ähnlich, dass sie im Ansehen kaum unterschieden werden können. Die Jodverbindung besteht aus 1 Atom Basis und 1 Doppelatom Jod. Beide Basen gaben mit Jodsäure krystallisirende Salze. Pelletier hat durch neue Analysen Serullas's Resultat bestätigt, dass sie aus 1 Atom Säure und 2 Atomen Basis bestehen und also basisch sind. Die jodwasserstoffsäuren Salze krystallisiren in feinen, auf verschiedene Weise gruppirten Nadeln, sind schwerlöslich in kaltem, aber leichtlöslich in kochendem Wasser, woraus sie beim Erkalten anschieszen.

und Chinin,  
Verbindung  
derselben  
mit Jod und  
dessen Säuren.

Gail\*\*) hat unter Liebig's Anleitung einige Versuche über die Bereitung von reinem Nicotin gemacht, welche dessen Bereitungsmethode bedeutend zu vereinfachen scheinen. Roher, trockener Taback von schlechter Sorte wird mit Wasser, welches mit 1 Procent Schwefelsäure vermischt ist, wohl ausgelaugt, die Flüssigkeit darauf bis zur Extractdicke verdunstet und dann mit concentrirtem kaustischem Kali destillirt. Das Destillat enthält Ammoniak und Nicotin in Wasser aufgelöst. Wird es mit Kalihydrat gesättigt, so geht das Ammoniak unter Brausen als Gas

Nicotin.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 181.

\*\*) Annal. der Pharmacie XVIII, 66.

weg, und das Nicotin setzt sich als ein ölähnliches Liquidum ab, und wird abgeschieden. Was davon in der Lauge aufgelöst bleibt, kann daraus mit Aether ausgezogen werden. Das erhaltene, noch nicht von Ammoniak befreite Nicotin wird mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und die Lösung mit Platinchlorid versetzt, wobei Platinsalmiak niederfällt, welcher abfiltrirt wird. Nach ein Paar Tagen schiesst aus der Flüssigkeit ein Doppelsalz von Platinchlorid mit chlorwasserstoffsäurem Nicotin in grossen regelmässigen, rubinrothen Krystallen an, die, mit Kali destillirt, reines ammoniakfreies Nicotin liefern. Diese Krystalle vertragen nicht das Umkrystallisiren, weil sie bei der Wiederauflösung zersetzt werden unter Bildung von Platinsalmiak.

O. Henry und Boutron-Charlard \*) geben an, dass sie das Nicotin krystallisirt erhalten hätten, wenn sie einige Tropfen davon auf eine Glasscheibe getropft und diese in den luftleeren Raum gebracht hätten. Der französische Taback gab 1 bis 1,3 Procent Nicotin; der Marilander Taback gab nur 0,528 von einem Procent, und Schnupf- und Rauchtaback nicht 0,4 Procent.

Coniin.

Ueber Coniin haben in Frankreich verschiedene Verhandlungen statt gefunden, die durch Deschamp's \*\*) Versuche, wonach diese Salzbasis nicht existiren sollte, veranlasst worden sind. Sie ist jedoch von Henry und Boutron-

\*) Journ. de Pharm. XXII, 693.

\*\*) Journ. de Pharmacie XXII, 234.

Charlard \*) und von Christison \*\*) bestätigt worden.

Polex \*\*\*) hat die Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* untersucht, und glaubt darin eine neue Pflanzenbase, die er *Oxyacanthin* nennt, gefunden zu haben. Sie wird erhalten, wenn man die Rinde mit Alkohol auslaugt, die Lösung mit  $\frac{1}{2}$  Wasser mischt und den Alkohol daraus wieder abdestillirt. Dann wird die Flüssigkeit von abgesetztem Harz abgegossen, und so weit verdunstet, bis 1 Probetropfen davon Krystalle von Berberin gibt. Man lässt sie nun krystallisiren. Nachdem das Berberin sich daraus abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit filtrirt, und darauf das *Oxyacanthin* daraus mit kohlensaurem Natron gefällt, gewaschen, in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, mit Blutlaugenkohle entfärbt, wieder mit kohlensaurem Alkali gefällt und auf einem Filtrum gesammelt, wo es als ein weisses Pulver erhalten wird, welches sich am Sonnenlichte gelb und sogar braun färbt. Es schmeckt sehr bitter, schmilzt und zersetzt sich beim Erhitzen, wobei ammoniakalische Producte erhalten werden. Von Wasser wird es beinahe nicht, wohl aber von Spiritus, selbst sehr wasserhaltigem aufgelöst. Auch wird es von Aether und fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Seine Lösungen reagiren deutlich alkalisch. Mit Säuren bildet es Salze. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure erhält man feine Nadeln. Mit Pflanzensäuren scheint es nicht krystallisiren

*Oxyacanthin.*

\*) Journ. de Pharmacie XXII, 277, 328.

\*\*) Journ. de Pharmacie XXII, 413.

\*\*\*) Archiv der Pharmacie von Brandes, VI, 265.

Indifferente  
Pflanzen-  
stoffe.  
Stärke.

zu wollen. Seine Salze schmecken bitter und werden durch Eichengerbsäure gefällt.

Guerin-Vary \*) hat seine ziemlich uninteressanten Untersuchungen über die Stärke (Jahresb. 1837, S. 209) fortgesetzt. Er hat zu zeigen gesucht, dass das Fuselöl der Kartoffeln nicht in der Stärke enthalten, sondern ein Product der Gährung sei, gegen Payen, welcher es in den Tegumenten der Stärke annahm. Ferner hat er, ebenfalls gegen Payen, zu zeigen gesucht, dass aus einer Dextrin-Auflösung gebackenes Brod schlechter und theurer sei, als das, worin kein Dextrin eingemischt werde. Er hat ferner gezeigt, was man schon vorher wusste, dass Jod mit Stärke auch im luftleeren Raume blau werde; dass Stärke, mit Wasser in einem Destillations-Gefäss gekocht, nichts Flüchtigens liefere, was durch Jod blau werde, nicht einmal, wenn es mit Diastas gemischt ist. Auch er konnte nicht die krystallisirte Verbindung der Stärke mit Schwefelsäure erhalten, deren De Saussure erwähnt. Endlich kommt er auf seine früheren, allem Anscheine nach unrichtigen Ansichten über die Zusammensetzung der Stärke zurück, die er mit neuen Analysen bestätigt. Guerin-Vary betrachtet nämlich die Stärke als Körner, die auswendig mit einer Haut bekleidet, und inwendig mit einer in kaltem Wasser löslichen und einer andern in kochendem Wasser löslichen Substanz gefüllt seien. Die letztere hat den Namen *Amidine* erhalten; die in kaltem Wasser lösliche ist sein *Amidin soluble*, und das in kaltem und warmem

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 66.

Wasser unlösliche sein *Amidin tégumentaire*. Die relativen Mengen derselben hat er dem Gewichte nach zu bestimmen gesucht und gefunden:

Amidine . . . . . 59,75

Amidin soluble . . . . . 38,13

Amidin, tégumentaire . . . . . 2,12

Offenbar hat Guerin-Vary die Eigenschaft der Stärke übersehen, von kaltem Wasser in geringem Grade aufgelöst zu werden, wodurch man nach Belieben die Menge von Amidin soluble vermehren kann, wenn man das Auslaugen lange fortsetzt. Nach dem Austrocknen dieser Lösung ist die zurückbleibende Masse in kaltem Wasser, gleichwie vorher, unlöslich, mit Ausnahme einer geringen Portion neu gebildeten Stärkegummi's. Aber Guerin-Vary geht noch weiter. Er analysirt die Stärke und findet sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	53,59	17	53,60
Wasserstoff . . .	5,16	20	5,15
Sauerstoff . . . .	41,25	10	41,25.

Diese Analyse weicht himmelweit von den gewöhnlichen ab; aber Guerin-Vary hat die Stärke im luftleeren Raume bei  $+135^{\circ}$  getrocknet, wobei sie beinahe 17 Procent Wasser mehr verliert, als bei  $+100^{\circ}$ . Kein einziger Versuch ist angeführt, woraus man schliessen könnte, dass die so getrocknete Stärke wirklich noch Stärke ist, und nicht übergegangen sei zu einem der Produkte, welche sie bei gelindem Rösten liefert.

Amidin soluble und Amidin tégumentaire sind isomerisch und bestehen aus:



	A. a.	A. t.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	53,68	53,68	7	53,64
Wasserstoff . . .	6,23	6,28	10	6,25
Sauerstoff . . . .	40,09	40,04	4	40,11

Die Amidine besteht aus :

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	53,54	10	53,57
Wasserstoff . . . .	4,31	10	4,37
Sauerstoff . . . .	42,15	6	42,06

Man möge sich nicht vorstellen, dass G. - Vary zur Auffindung der Atomzahlen etwas mehr bedarf, als seine eignen Analysen, die auch, wie man zu sagen pflegt, auf's Haar mit dem übereinstimmen, was vorgeschrieben ist. Das Lustigste in der ganzen Untersuchung ist nun folgende Gleichung :

Amidon (Stärke) = Amidine + Amidin soluble  
 oder  $C^{17}H^{20}O^{10} = C^{10}H^{10}O^6 + C^7H^{10}O^4$  ;  
 oder mit anderen Worten, sie besteht aus 1 Atom Amidine und einem Bischen oder Theilchen von 1 Atom Amidin soluble, worin das, was in einfachen Atomen an dem mangelnden Theilchen fehlt, genau durch ein Theilchen von 1 Atom des Amidin tegumentaire ersetzt wird.

Payen ist in Betreff dieser Versuche G. - Vary's Gegner gewesen, und hat stets das hervorgehoben, was er als Irrthum angesehen hat, oder aus vorher bekannten Arbeiten bekannt war. Als Waffen hat sich Payen dabei auch des missbilligenden Urtheils bedient, welches ich über verschiedene analytische Arbeiten G. - Vary's fällen musste, welches G. - Vary jedoch mit Würde beantwortet hat. Mit Rücksicht auf die nun an-

geführten Analysen hat Payen \*) gezeigt, dass alle Theile der Stärke gleiche Zusammensetzung haben: das aufgelöste Dextrin, das nach Behandlung mit warmem Wasser ungelöst Bleibende, und die ganze Stärke, alle bei  $+ 110^{\circ}$  in luftleerem Raum getrocknet. Er erhielt für sie dieselbe Formel, die man, mit Ausnahme von G.-Vary, stets gefunden hat, nämlich  $C^{12}H^{20}O^{10}$ .

In süßen, ausgepressten Pflanzensäften, so wie auch in einer gegohrenen Lösung von Stärke-  
 ke-  
 zucker, findet man bisweilen Mannazucker, den man für ein Product des Gährungsprocesses gehalten hat. Inzwischen hat Fremy \*\*) gezeigt, dass, wenn man einen bereits krystallisirten Stärke-  
 ke-  
 zucker in concentrirtem warmen Alkohol auflöst, beim Erkalten daraus Mannazucker anschießt, zum Beweis, dass er schon vor der Gährung darin enthalten war.

Mannazucker in Stärke-  
 zucker.

Liebig \*\*\*) und Pelouze haben die eigenthümliche Zuckerart, welche Braconnot vor mehreren Jahren in den Schwämmen fand, so wie die Zuckerart, welche von Wiggers aus dem Mutterkorn erhalten wurde, untersucht und gefunden, dass sie alle mit dem Mannazucker eine gleiche Zusammensetzung haben. Dabei bleibt jedoch noch übrig, die angegebene Eigenschaft dieser Zuckerarten zu erklären, dass sie gährungsfähig sind, welche der Mannazucker nicht besitzt.

Schwamm-  
 zucker identisch mit  
 Mannazucker.

Boussingault †) hat mit dem Pflanzenleim des Waizens eine Analyse angestellt. Dieser Pflan-

Pflanzen-  
 leim.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 371.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 197.

\*\*\*) Annal. der Pharmacie, XIX, 283.

†) Ann. de Ch. et de Phys. LKIII, 225.

Leim wurde durch Auskochen von Beccaria's Glutén mit Alkohol erhalten. Der Alkohol wurde abgekühlt, wobei sich Gummi und Mucin daraus absetzten. Um über die vollständige Ausfällung des Gummi's sicher zu sein, wurde diese Lösung mit kaltem Alkohol gemischt, dann filtrirt und zur Trockne verdunstet. Bei dieser Bereitung kann erinnert werden, dass sie nicht die Weise ist, nach welcher der Pflanzenleim rein erhalten wird. Die Lösung muss mit ein wenig Wasser gemischt und dann der Alkohol daraus abdestillirt werden, worauf das Gummi und der Zucker aufgelöst bleiben, und der Pflanzenleim abgeschieden in der Flüssigkeit schwimmt.

Der nach Boussingault's Methode bereitete Pflanzenleim wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff . . . .	54,0	53,5
Wasserstoff . . . .	7,5	7,6
Stickstoff . . . . .	14,6	14,4
Sauerstoff . . . . .	23,9	24,5,

was nahe mit dem Resultat der Analyse des thierischen Eiweissstoffs von Gay-Lussac und Thénard übereinstimmt.

Stickstoff-  
Gehalt der  
Futterkräuter.

Da man annehmen kann, dass der Gehalt an Pflanzenleim und Eiweiss der Futterkräuter einen so hauptsächlich Einfluss auf ihre ernährende Eigenschaft hat, dass diese sich nahe wie deren relativer Gehalt an diesen Bestandtheilen verhalten muss, so hielt es Boussingault für wahrscheinlich, dass, wenn man den Stickstoff-Gehalt, welcher in den verschiedenen Arten von Viehfutter enthalten ist, bestimmte, dieser Gehalt ihre relative ernährende Kraft ausdrücken könne,

zumal man nicht annehmen könnte, dass irgend ein Futterkraut eine vegetabilische Salzbase enthalte. Auf die mögliche Gegenwart einer andern stickstoffhaltigen Pflanzensubstanz, wie z. B. Caffein, Thein, scheint er dabei seine Aufmerksamkeit nicht gerichtet zu haben. Wenn solche vorhanden sind, so ändert sich das Resultat bedeutend, zumal deren Stickstoffgehalt sehr gross ist, und es ganz unentschieden ist, ob sie in irgend einem Grade zur Ernährung beitragen. Die Futterkräuter wurden 9 Stunden lang bei  $+100^{\circ}$  getrocknet, in diesem Zustande mit Kupferoxyd verbrannt, und dabei kein anderer Bestandtheil, als der Stickstoff, bestimmt. Die Vergleichung geschah mit gutem Heu, welches als Einheit angenommen wurde. Im ausgetrockneten Zustand enthielt es 1,18 Procent Stickstoff, und im Zustande der gewöhnlichen Trockenheit, in welchem es 11,2 Procent Feuchtigkeit zurückhält, betrug der Stickstoff 1,04 Procent.

Folgende Tabelle enthält das Resultat seiner analytischen Versuche:



Gerstenstron . . . . .	0,110	0,26	0,20	0,20	400	Derselbe.
Frische Kartoffeln . . . . .	0,923	1,80	0,37	281	200	Derselbe.
Erdäpfel . . . . .	0,755	2,20	0,42	248	205	Bloch.
Kohlruben . . . . .	0,923	3,70	0,28	371	429	Thaer.
Möhren . . . . .	0,876	2,40	0,30	347	338	Middleton. 300 Thaer.
Runkelrüben . . . . .	0,905	2,70	0,26	400	397	Thaer. Einhof, Schwarz.
Rüben . . . . .	0,918	2,20	0,17	612	607	Thaer, Einhof, Middleton, Murre.
Pferdeböhen. . . . .	0,079	5,50	5,11	20	—	—
Gelbe Erbsen . . . . .	0,167	4,08	3,40	31	30	Bloch.
Weisse Bohnen . . . . .	0,050	4,30	4,08	25	—	—
Linsen . . . . .	0,090	4,40	4,00	26	—	—
Wicken . . . . .	0,146	5,13	4,37	24	—	—
Oelkuchen von Rübsaamen . . . . .	0,105	5,50	4,92	21	—	—
Mais . . . . .	0,180	2,00	1,64	63	59	—
Buchwäizen . . . . .	0,125	2,40	2,10	50	—	—
Waizen . . . . .	0,105	2,38	2,13	49	27	Bloch.
Roggen . . . . .	0,110	2,29	2,04	51	33	Ders.
Gerste . . . . .	0,132	2,02	1,76	59	54	Ders. Einhof.
Hafer . . . . .	0,124	2,22	1,92	54	61	Ders. Ders.
Waizenmehl . . . . .	0,123	2,60	2,27	46	—	—
Gerstenmehl . . . . .	0,130	2,20	1,90	55	—	—

Unter diesen befinden sich einige Nahrungsmittel für Menschen. Zwischen diesen hat er eine besondere Vergleichung mit Waizenmehl als Einheit angestellt; die auf folgende Weise ausfiel:

Waizenmehl . . . .	100
Waizen . . . . .	107
Gerstenmehl . . . .	119
Gerste . . . . .	130
Roggen . . . . .	111
Buchwaizen . . . .	108
Mais . . . . .	138
Pferdebohnen . . .	44
Weisse Bohnen . . .	56
Erbsen . . . . .	67
Linsen . . . . .	57
Kohlrüben . . . . .	810
Kartoffeln . . . . .	613
Möhren . . . . .	757
Rüben . . . . .	1335.

Die angegebenen Mengen enthalten so viel Stickstoff, wie 100 Theile Waizenmehl, und werden also eben so nährend betrachtet, wie diese, was wohl nicht buchstäblich anzunehmen ist, aber doch als Approximation dienen kann.

*Fette Oele.*  
*Cacaobutter.*

Boussingault\*) hat ferner die Cacaobutter analysirt. Wenn dieses Fett aus den frischen Kernen ausgezogen wird, so enthält es eine Portion Eiweiss, und kann durch Reiben mit Wasser in eine Emulsion verwandelt werden, die in der Wärme coagulirt. In den trocknen Kernen scheint dieses Eiweiss in den coagulirten Zustand übergegangen zu sein. Das aus diesem erhaltene Oel enthält ein Stearin und ein Elain, die zusammen bei  $+30^{\circ}$  anfangen zu schmelzen und bei  $+40^{\circ}$  völlig flüssig sind. Bei  $+23^{\circ}$  fangen sie wieder an zu erstarren, wobei die Temperatur auf  $+23^{\circ},5$

\*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. II, 686.

steigt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus: 76,6 Kohlenstoff, 11,9 Wasserstoff und 11,5 Sauerstoff.

Bekanntlich stellte Chevreul in seiner Arbeit über die fetten Körper in Betreff der Zusammensetzung der fetten Oele die Meinung auf, dass diese den Aetherarten ähnlich zusammengesetzt wären, in welchen der Aether mit einer Sauerstoffsäure auf eine solche Weise verbunden sei, dass die Oele nichts anders als Gemische von stearin-, margarin- und elainsaurem Glycerin wären. Diese Idee hat ihre schönen und ihre weniger wahrscheinlichen Seiten. Wenn die fetten Oele nichts anderes wären, als Gemische in ungleichen Verhältnissen von 2 bis 3 identischen fettsauren Salzen des Glycerins, so wäre damit der Unterschied zwischen z. B. Baumöl und Leinöl nicht gut zu erklären. Inzwischen versucht man, diese Ansicht durch Versuche zu prüfen. Unter den Untersuchungen, welche zu den aufklärendsten über diesen Gegenstand gehören, ist die von Pelouze\*) über die Zusammensetzung des Glycerins und dessen übrige Verhältnisse zu erwähnen.

Constitution  
der fetten  
Oele.

Das Glycerin ist in seinem höchsten Grade von Austrocknung ein syrupdickes Liquidum, welches Pelouze zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	39,44	39,31	6	39,59
Wasserstoff . . .	8,73	8,80	16	8,61
Sauerstoff . . .	51,83	51,89	6	51,80

Sein Atomgewicht ist 1158,48. Dies weicht nicht viel von dem ab, was Chevreul vorher

\*) Ann. der Phar. XIX, 210. XX, 46.



gefunden hatte, gibt aber ganz andere relative Atomzahlen.

Das Glycerin kann nicht in Weingährung übergehen. Es löst eine Menge Salze in grosser Quantität, so wie Kali, Natron, Baryterde, Strontianerde und Bleioxyd auf. Von concentrirter Salpetersäure wird es in Wasser, Kohlensäure und Oxalsäure zersetzt. Von concentrirter Salzsäure wird es ohne alle Veränderung aufgelöst, und mit Zusatz von Braunstein liefert es Kohlensäure und Ameisensäure. Mit Schwefelsäure vereinigt es sich zu Glycerinschwefelsäure, einer eigenthümlichen Säure, bei welcher die Verwandtschaft zwischen der Säure und dem Glycerin nicht besonders gross ist, die aber doch neutrale Salze bildet, welche analysirt werden können.

In diesen Salzen sind enthalten 1 Atom Basis, 2 Atome Schwefelsäure und 1 Atom eines Glycerins, welches die Bestandtheile von 1 Atom Wasser weniger enthält, als das flüssige, welches letztere also bei der Verbindung mit Schwefelsäure 1 Atom Wasser verliert. Die Zusammensetzung der Glycerinschwefelsäure kann durch die Formel  $C^6H^{14}O^5S + HS$  vorgestellt werden, worin H gegen oxydirte Salzbasen austauschbar ist. Das Kalksalz schießt aus einer syrupsdicken Flüssigkeit in regelmässigen, farblosen, nadelförmigen Krystallen an, woraus man durch Oxalsäure die Säure ausscheiden kann; aber diese wird durch das Wasser partiell zersetzt, so dass man nach dem Verdunsten im luftleeren Raum viel freie Schwefelsäure und freies Glycerin eingemischt erhält. Das Glycerin wird aus den Sal-

zen durch überschüssige Kalkerde und Baryterde in der Kälte nicht abgeschieden, in der Wärme aber wird schwefelsaure Kalkerde oder schwefelsaure Baryterde vor dem Kochpuncte mit Leichtigkeit ausgefällt.

Das Glycerin verbindet sich mit Brom. Dabei entsteht Bromwasserstoffsäure und ein anderer Körper, welcher nach Pelouze's Versuchen aus  $C^{12}H^{22}O^{10} + 3Br$  zusammengesetzt ist, dadurch, dass 3 Atome Wasserstoff durch 3 Atome Brom ersetzt worden sind. Dieser Körper verbindet sich mit Basen, und dabei entsteht ein Brommetall und ein anderes Salz, welches eine noch nicht untersuchte Säure enthält. Chlor bewirkt mit Glycerin dieselbe Veränderung, aber langsamer. Jod scheint sich darin nur zu lösen. Die Lösung ist orangegefl.

Nach Pelouze's Ansicht unterstützen die nun angeführten Versuche im hohen Grade die Meinung, dass die Zusammensetzung der fetten Oele mit der der Aetherarten analog sei. Das Glycerin spielt in jenen dieselbe Rolle, wie der Alkohol in diesen. Es verliert 1 Atom Wasser und verbindet sich mit Fettsäuren zu Oelen, und mit Schwefelsäure zu einem, dem zweifach-schwefelsauren Aethyloxyd analogen Körper. Um diese Vergleichung vollkommen zu machen, bleibt indessen noch übrig, mit oder ohne Beihülfe von Schwefelsäure die fetten Oele aus Fettsäuren und Glycerin wieder darzustellen, und das Glycerin mit andern Säuren zu neutralen ölähnlichen Körpern zu verbinden, welche z. B. Aethylchlorür, essigsaures Aethyloxyd, u. s. w., repräsentiren, da erst eine einigermaßen vollständige Reihe über

die Richtigkeit dieser Ansicht Gewissheit geben kann; bis jetzt ist es nur eine wahrscheinliche Analogie zwischen Glycerin und Aethyloxyd, die vielleicht irre führend sein kann.

Verhalten  
der Oele zu  
concentrirter  
Schwefel-  
säure.

Fremy\*) hat das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure zu fetten Oelen studirt. Tropft man 1 Theil concentrirter Schwefelsäure allmählig in Zwischenräumen von einigen Minuten und unter stetem Umrühren in 2 Theile Baumöl, so vereinigt sich die Säure mit dem Oel ohne Entwicklung von schwefliger Säure, und man erhält ein Gemisch von Glycerinschwefelsäure, Oeilschwefelsäure und Margarinschwefelsäure. Beim Durchrühren der Masse mit Wasser löst sich daraus die Glycerinschwefelsäure und freie Schwefelsäure auf, während die beiden anderen Säuren in Gestalt eines sauren Fettes abgeschieden werden. Diese Säuren sind in Wasser löslich, aber nicht, wenn dieses Wasser freie Schwefelsäure enthält. Diese kann daher mit kleinen Mengen Wassers abgeschieden werden, worauf sich die Säuren in reinem Wasser auflösen. Sie bilden nun eigenthümliche saure Verbindungen mit Schwefelsäure, die mit Basen zu eigenthümlichen Salzen gesättigt werden können. Die Lösung dieser Säuren in Wasser ist aber von wenig Bestand; das Wasser hat grössere Verwandtschaft zur Schwefelsäure als die Fettsäure, daher diese abgeschieden wird, so dass sich nach einiger Ruhe bei gewöhnlicher Lufttemperatur ein Fett auf dem Boden zu sammeln anfängt. Dieses Fett besteht aus 2 Säuren, welche die Schwefelsäure aus dem

\*) Ann. der Pharmacie, XX, 50.

Oel hervorgebracht hat, und welche der Margarinsäure und Oelsäure ähnlich sind, ohne jedoch vollkommen deren Zusammensetzung zu haben, weil sie eine doppelt so grosse Anzahl von einfachen Atomen einschliessen. Fremy hat sie Metamargarinsäure und Metaoleinsäure genannt.

Die Metamargarinsäure erstarrt in der gefällten Fettmasse, und kann durch Pressen von der flüssigen Metaoleinsäure befreit werden, worauf sie zur Reinigung ein Paar mal in Alkohol aufgelöst und krystallisirt wird. Nach der verschiedenen Concentration ihrer Lösung krystallisirt sie in glänzenden, feinen Blättchen, oder in warzenähnlichen Gruppen; sie erstarrt bei  $+50^{\circ}$ , und krystallisirt beim langsamen Abkühlen in glänzenden zusammengewebten Nadeln. Von Wasser wird sie nicht, aber leicht von Alkohol und Aether aufgelöst. Er fand sie zusammengesetzt aus:

Metamargarinsäure.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	74,906	75,2	70 75,109
Wasserstoff . . .	12,650	12,6	140 12,262
Sauerstoff . . . .	12,444	12,2	9 12,629.

Bei der Untersuchung ihrer Verbindungen mit Bleioxyd und Silberoxyd zeigte sich, dass von diesen  $C^{70}H^{140}O^9$ , bei der Verbindung mit Basen  $3H$  abgeschieden werden, so dass mit der Base verbunden bleiben:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	78,6	70	78,38
Wasserstoff . . .	12,9	134	12,59
Sauerstoff . . . .	8,5	6	9,03

In den Salzen besteht die Säure also aus  $C^{70}H^{134}O^6$ , und die freie krystallisirte Säure hat 3 Atome Wasser aufgenommen, dessen Sauerstoff

die Hälfte von dem der Säure beträgt. Ganz sicher verliert diese Säure beim Schmelzen in einer gewissen Temperatur 2 Atome Wasser. Diese Metamargarinsäure ist also mit der Margarinsäure procentisch gleich zusammengesetzt, sie enthält aber doppelt so viele Atome und hat genau ein doppelt so grosses Atomgewicht, oder 6786,76. Sie besitzt dieselbe Sättigungscapazität, auch in den Salzen, welche sie mit Kali, Natron und Ammoniak bildet. Diese Salze werden in Körnern krystallisirt erhalten, wenn man sie in Alkohol auflöst und der freiwilligen Verdunstung überlässt. Sie gleichen nicht im Geringsten den entsprechenden margarinsäuren Salzen.

Metaoleinsäure.

Wird die ausgepresste Metaoleinsäure bis zu  $-2^{\circ}$  oder  $-3^{\circ}$  abgekühlt, so setzt sich alle darin aufgelöst gebliebene Metamargarinsäure daraus ab. Sie ist flüssig, gelblich, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Aether. Schon die Schwerlöslichkeit derselben in Alkohol zeigt, dass sie nicht Oelsäure ist. Die concentrirte reine Säure fand er zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	75,8	70	75,9
Wasserstoff . . .	11,9	128	11,3
Sauerstoff . . .	12,3	9	12,8,

in Verbindung mit Silberoxyd fand er sie aber zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	77,2	70	77,3
Wasserstoff . . .	12,2	126	11,3
Sauerstoff . . .	10,6	8	11,4.

Die isolirte Säure besteht also aus  $C^{70}H^{126}O^8$

und die flüssige enthält dazu 1 Atom Wasser. Diese Säure ist mithin so zusammengesetzt, als ob 3 Atome Wasser ihre Bestandtheile mit 1 Atom Oelsäure chemisch verbunden hätten. Ihr Atom wiegt 6336,2. Mit Kali, Natron und Ammoniak liefert sie lösliche aber nicht krystallisirende Salze. Alle anderen sind unlöslich und werden gefällt.

Fremy hat ausserdem zwei andere neue Fettsäuren entdeckt, welche erhalten werden, wenn man die Lösungen der Margarinschwefelsäure und Oleinschwefelsäure bis zu  $+100^{\circ}$  erhitzt, und sie in dieser Hitze einige wenige Minuten lang erhält. Auch diese scheiden sich wie Fett ab, und können durch Pressen von einander getrennt werden. Diese Säuren hat Fremy Hydromargarinsäure und Hydrooleinsäure genannt.

Die *Hydromargarinsäure* bleibt beim Pressen zurück, und muss durch einigemal wiederholtes Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigt werden. Sie krystallisirt in länglichen weissen Warzen. Erstarrt bei  $+60^{\circ}$  zu einer undurchscheinenden, krystallinischen Masse. Von Wasser wird sie nicht, aber leicht von Alkohol und Aether aufgelöst. Diese Säure besteht in ihren Salzen aus:

Hydromargarinsäure.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	75,14	70	75,140
Wasserstoff . . .	12,80	140	12,245
Sauerstoff . . . .	12,06	9	12,615

Atomgewicht = 7134,23. Die krystallisirte Säure ist  $C^{70}H^{140}O^9 + H$ .

Wird die Hydromargarinsäure der trocknen Destillation unterworfen, so zersetzt sie sich, indem Wasser und reine wasserhaltige Metamar-

garinsäure übergehen; daher ihr Name, weil sie aus Wasser und Metamargarinsäure gebildet wird. Das hydromargarinsäure Kali wird nur neutral erhalten. Es wird leichter von Wasser als von Alkohol aufgelöst, und krystallisirt aus Alkohol in warzenförmigen Massen. Durch Gegenwart von überschüssigem Kali wird es in Wasser leichtlöslicher, ein basisches Salz kann jedoch nicht hervorgebracht werden. Die Salze mit Natron und Ammoniak krystallisiren aus Alkohol leicht und bilden Körner. Die übrigen Salze sind unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol.

**Hydroolein-  
säure.**

Wird die *Hydrooleinsäure*, oder der ausgepresste Theil der beim Kochen gefällten Fettsäure, einige Grade unter 0° kalt erhalten, so setzt sich alle Hydromargarinsäure daraus ab, worauf sie rein zurückbleibt. Sie bildet eine klare, etwas in's Gelbe sich ziehende Flüssigkeit von ätherartigem Geruch; ist unlöslich in Wasser, mischt sich aber mit Alkohol in allen Verhältnissen. In den Salzen besteht sie aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	75,33	70	75,12
Wasserstoff . . .	11,86	128	11,3
Sauerstoff . . . .	12,8	9	12,8

Atomgewicht = 7059,38. In flüssigem Zustande besteht sie aus:  $C^{70}H^{128}O^9 + H$ . Auch diese Säure besteht also aus 1 Atom Wasser mit 1 Atom Metaoleinsäure, aber sie verwandelt sich bei der trocknen Destillation, wie wir weiter unten sehen werden, nicht in Wasser und Metaoleinsäure. Die Hydrooleinsäure bildet mit Basen eigenthümliche Salze. Die mit Alkalien sind syrupsartig, die übrigen unlöslich.

In Rücksicht auf die Verbindungen dieser Säuren mit Schwefelsäure hat Fremy deren völlige Untersuchung noch nicht beendet; so viel scheint aber aus seinen Versuchen hervorzugehen, dass alle jetzt erwähnten Säuren mit Schwefelsäure eigenthümliche Säuren bilden. Die wasserfreie Metaoleinsäure verbindet sich mit 1 Atom Schwefelsäure, und davon wird 1 Atom Baryterde gesättigt. Weiter unten komme ich wieder auf die Destillationsproducte der Hydrooleinsäure zurück.

Mulder\*) hat über die Zusammensetzung des Zimmtöls eine Untersuchung angestellt, und dabei darzulegen gesucht, dass Dumas und Peligot (Jahresb. 1836 S. 307) zu unrichtigen Resultaten gekommen seien. Mulder hat nur echte, unvermischte Oele anzuwenden gesucht, die grösstentheils von ihm selbst bereitet waren. Folgendes ist das Resultat von Mulder's Analysen, zusammengestellt mit dem von Blanchett und Sell, so wie mit dem von Dumas und Peligot:

*Flüchtige  
Oele.  
Zimmtöl.*

	D. P.	Atome	B. u. S.	Öel von Cinn. ceyl.
Kohlenstoff . .	81,3	18	81,44	81,990
Wasserstoff . .	6,1	16	7,68	7,036
Sauerstoff . . .	12,6	2	10,88	10,974
* Öel von Javanisches Chinesisches				
Ost. Ind. Comp.		Zimmtöl	Zimmtöl	
	82,080	82,229	81,523	
	7,480	7,329	7,134	
	10,440	10,442	11,343	
Öel von Öel von				
Flor. cassiae		Cort. cassiae	Atome	Berechnet
Kohlenst. . .	82,072	81,648	20	81,92
Wasserst. . .	7,107	7,393	22	7,36
Sauerst. . .	10,821	10,459	2	10,72.

\*) Sein Nat. en Scheik. Archief, 1836, 2. 151.



Das Atom wiegt 1866,036. Hiernach erscheint nun Mulder's Bemerkung, dass Dumas's und Peligot's Analyse ein unrichtiges Resultat gegeben habe, nicht übereilt zu sein, so wie auch dass alle diese verschiedenen Oele vollkommen identisch sind. Dumas fand sein Atomgewicht = 1675,72, bestätigt durch die Verbindung des Oels mit Ammoniakgas und Chlorwasserstoffsäuregas, wobei das von dem Gase absorbirte nahe genug dem entsprach, was es nach der Rechnung sein musste. Mulder hat auch dasselbe versucht, fand aber bei der Chlorwasserstoffsäure grosse Schwierigkeiten; aus der gemeinschaftlichen Wirkung des Oels und der Säure entsteht Wärme, und ein farbloser, mit Chlorwasserstoffsäuregas übersättigter Körper dunstet weg und bewirkt eine Verminderung des Gewichts der neuen Verbindung. Wurde das Oel aber mit einem Strom Chlorwasserstoffsäuregas in einem gewogenen Gefäss gesättigt, so war das Resultat variirend etwa 2200 als Atomgewicht.

Mit Ammoniak wurde ein sicheres Resultat erhalten. Das javanische Zimmtöl absorbirte doppelt so viel Ammoniakgas, als das Zimmtöl von Flor. cassiae, aber so nahe gerade das Doppelte, dass das Atomgewicht nach dem javanischen Oel zu 1837,4 und nach dem Oel von Flor. cassiae zu 1877,4, ausfiel, so als hätten 2 Atome des letzteren Oels 1 Doppelatom Ammoniak aufgenommen. Aus diesen Versuchen scheint also zu folgen, dass:

Das Zimmtöl ist  $= C^{20}H^{22}O^2$  und die Ammoniakverbindungen  $= NH^3 + C^{20}H^{22}O^2$  und  $NH^3 + C^{20}H^{22}O^2$ .

In dem Verhalten des Zimmtöls zeigt sich al-

so etwas, was dem des Aldehyds gleicht. Seine Zusammensetzung kann  $C^{10}H^{10}O + H$  sein. Das Ammoniak bildet damit Salze, weil Wasser vorhanden ist, wodurch es in Ammoniumoxyd verwandelt wird. Die Hydrate der Basen wirken unbedeutend darauf, weil sie und das Sauré im Oel vorher beinahe gleich gesättigt sind.

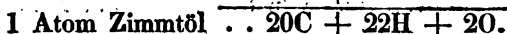
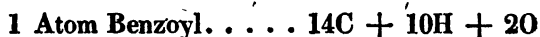
Aus dem Oel von Flor. cassiæ, so wie auch aus dem Zimmtöl von Ceylon, setzen sich Krystalle ab. Diese Krystalle wurden von Mulder analysirt, und als wasserhaltige Zimmtsäure erkannt, ganz gleich zusammengesetzt mit den von Dumas und Peligot untersuchten, nämlich  $C^{18}H^{14}O^3 + H$ .

Die Wirkung von Kalihydrat auf Zimmtöl beschreibt Mulder ganz anders, als Dumas und Peligot. Die letzteren Chemiker, deren anscheinend recht interessante Arbeit durch Mulder einen Anstrich von Voreiligkeit und Unzuverlässigkeit in den Angaben erhält, führen an, dass, wenn Kalihydrat auf Zimmtöl wirke, Wasserstoffgas entwickelt werde und eine Verbindung von Kali mit einem Körper entstehe, welcher 2 Atome Wasserstoff weniger enthalte, und welchen sie mit Benzoyl verglichen. Das Zimmtöl sollte also von  $C^{18}H^{16}O^2$  in  $C^{18}H^{14}O^2$  übergehen, und letzteres sich mit dem Kali verbinden.

Mulder hat gefunden, dass Zimmtöl, mit Kalilauge geschüttelt und davon wieder abdestillirt, von schwächerer Lauge nicht viel verändert wird, aber dann Bittermandelöl zu enthalten scheint\*); Was-

\*) Wenigstens dem Geruch nach zu schliessen, wie ich bestätigen kann. W.

serstoffgas-Entwicklung findet dagegen mit trockenem Kalihydrat statt, und die Masse wird bei der Destillation sogar verkohlt, wobei viel Oel verloren geht. Wird das Oel mehrere Male nach einander über neues, aber weniger stark concentrirtes Kalihydrat destillirt, so vermindert es sich fortwährend und verändert sich bei jeder Destillation in seiner Zusammensetzung, und, was das Kalihydrat aufgenommen hat, ist Benzoësäure, worin das Zimmtöl auf diese Weise ganz und gar verwandelt werden kann. Hierdurch veranlasst hält es Mulder für wahrscheinlich, dass das Zimmtöl aus 1 Atom Benzoyl und 6 Atomen  $\text{CH}^2$  bestehe =



Dabei aber dürfte man erwarten, dass bei den Destillationen mit Kalihydrat das Benzoyl am Ende verschwinden müsste mit Hinterlassung dieser anderen Verbindung von  $\text{CH}^2$ , so dass also doch vielleicht diese Ansicht von der Zusammensetzung des Zimmtöls nicht die richtige ist.

Bitter-  
mandelöl mit  
Chlor.

Liebig\*) hat einen Körper analysirt, welcher von Winckler auf die Weise erhalten worden war, dass er Chlorgas in Bittermandelöl geleitet hatte, bis sich die Masse stark erhitzte, und grün-gelb gefärbt und stark nach Chlor riechend wurde. Darauf wurde sie sich selbst überlassen, wobei sie allmählig ihre Farbe und den Geruch nach Chlor verlor, anfang Krystalle abzusetzen und sich nach 24 Stunden in eine krystallinische Masse verwandelte, woraus Aether eine Portion Oel auszog mit

\*) Ann. der Pharm. XVIII, 324. XIX, 289.

Zurücklassung eines blendend weissen krystallinischen Pulvers. Liebig hat diesen Körper auf dieselbe Weise aus Oleum Laurocerasi bereitet und auch diesen analysirt. Ueber die Eigenschaften desselben ist nichts angegeben worden. Dieser Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus:

## Gefunden

	Ol Laurocerasi	Ol. Amygdal. amar.	Atome	Berechnet	
Kohlenstoff	76,33	75,954	75,623	42	75,81
Wasserstoff	5,64	5,687	5,542	36	5,30
Sauerstoff	18,03	18,358	18,834	8	18,89

Liebig hält es für wahrscheinlich, dass er bestehe aus:

1 Atom wasserhaltiger Ben-

zoësäure . . . . . =  $14C + 12H + 4O$

2 Atomen Benzoylwasser-

stoff . . . . . =  $28C + 24H + 4O$   
 $\quad\quad\quad = 42C + 36H + 8O$

Dieses stimmt gewiss vortreflich mit den relativen Proportionen der Bestandtheile überein; so lange aber die Benzoësäure darin nicht ausgetauscht werden kann, oder ein anderer Umstand die Gegenwart beider Bestandtheile darlegt, muss dieses nur als eine Wahrscheinlichkeit betrachtet werden, welche jedoch weit grösser wäre, wenn darin nicht wasserhaltige Benzoësäure vorausgesetzt würde. Eine genauere Untersuchung der Eigenschaften dieses Körpers muss uns übrigens belehren, wie er am richtigsten zusammengesetzt betrachtet werden muss.

Laurent \*) hat rectificirtes Bittermandelöl, dessen constanter Kochpunct  $+ 180^{\circ}$  war, 14 Tage

Bitter-  
mandelöl mit  
Ammoniak.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 23.  
 Berzelius Jahres-Bericht XVII,

lang mit flüssigem kaustischen Ammoniak zusammen stehen gelassen, ohne es damit umzuschütteln. Dann fand sich das Volum des Ammoniaks etwas vermehrt, das des Oels in demselben Grade vermindert, und  $\frac{2}{3}$  von dem Oel in eine krystallisirte Masse verwandelt. Diese Krystalle wurden mit wenigem kalten Aether von anhängendem Oel abgewaschen, darauf in kochendem Alkohol aufgelöst, welcher ein wenig weisses Pulver zurückliess, und aus dem Alkohol in Octaëdern mit rectangulärer Basis, die bisweilen zu Prismen verlängert waren, erhalten. Diese Krystalle besitzen weder Geschmack noch Geruch, schmelzen bei  $+ 110^{\circ}$  zu einem ölähnlichen Körper, der nicht völlig wieder erstarrt, süsslich schmeckt, und seinen Eigenschaften nach verändert zu sein scheint. Bei der trocknen Destillation liefern sie ein flüchtiges Oel, ein krystallinisches Sublimat und lassen Kohle zurück. Sie sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Dieser krystallinische Körper wird durch Chlorwasserstoffsäure in Bittermandelöl und Ammoniak zersetzt, welches letztere sich mit der Chlorwasserstoffsäure verbindet. Darnach sieht es aus, als wäre er aus Benzoylwasserstoff und Ammoniak zusammengesetzt; nach Laurent's Analyse ist dies aber nicht der Fall. Durch Kalium wird er in eine rothe, schmelzbare Substanz zersetzt, Kalihydrat greift ihn aber nicht an. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	84,405	14,21	84,75
Wasserstoff . . . .	6,383	12,18	5,94
Stickstoff . . . . .	9,212	1,2	9,31

Laurent, in dessen chemischer Philosophie Atomspaltung zulässig ist, gibt dafür die Formel  $C^{14} H^{12} N^{1\frac{1}{3}}$ , und sein Atomgewicht zu 1263,6. Bei der Vergleichung des Resultats der Analyse mit dem der Rechnung ergibt sich die grosse Abweichung von 0,443 von einem Procent Wasserstoff, welches die Analyse mehr gibt als die Berechnung nach der Formel, ohne dass dieses neue Analysen veranlasst hat, um zu entscheiden, ob dieser Fehler in der Formel oder in dem Versuch begründet sei.

Inzwischen enthält dieses Resultat noch einen besonders bemerkenswerthen Umstand: in der neuen Verbindung ist nämlich kein Sauerstoff enthalten. Laurent erklärt die Entstehung dieses Körpers so, dass der Wasserstoff von  $1\frac{1}{3}$  Atom Ammoniak ( $= 4H$ ) sich mit dem Sauerstoff des Benzoylwasserstoffs zu Wasser vereinige, wodurch das Volumen des flüssigen Ammoniaks während der Bildung der Krystalle vermehrt werde, und dann, wenn flüssige Chlorwasserstoffsäure darauf einwirke, das Ammoniak aus dem Stickstoff mit dem Wasserstoff des Wassers, und das Benzoyl aus  $C^{14} H^{12}$  mit dem Sauerstoff des Wassers wieder gebildet würden. Laurent nennt diesen Körper *Hydrobenzamid*. Dass dieser Name unpassend ist, sieht man sogleich ein. Setzt man voraus, dass das berechnete Resultat der Analyse das richtigere ist, so könnte die Verbindung aus dem Radical der Benzoësäure bestehen, verbunden mit einem einfachen Atom Stickstoff, und drei Atome davon verbunden mit 1 Atom Ammoniak. Aber man kann auch annehmen, dass der ganze Stickstoff verbunden sei mit Wasserstoff zu Amid

=  $C^{21}H^{14} + NH^2$ , und dass aus 3 Atomen von diesem Amid mit Chlorwasserstoffsäure 2 Atome Salmiak, und 2 Atome Benzoylwasserstoff gebildet würden; mit einem Worte, sie kann auf mancherlei Weise gedreht werden.

#### Porschöl.

Rabenhorst\*) hat das flüchtige Oel aus den Blättern des Porschs (*Myrica Gale*) untersucht. Es enthält viel Stearopten, so dass man das Kühlrohr sich erwärmen lassen muss, wenn es nicht erstarren soll; bei der ersten Destillation erhält man inzwischen nicht mehr, als was sich in dem Wasser aufgelöst erhält. Bei der Rectification des Destillats, besonders wenn diese über eine neue Portion Blätter geschieht, bekommt man das Oel abgesetzt. Es ist dunkelgelb, beinahe braun, riecht nach Porsch und schmeckt anfangs milde, hinterher aber brennend und zusammenziehend. Bei  $+ 12^\circ$  ist es beinahe steif erstarrt von auskrystallisirtem Stearopten, wovon es 0,7 enthält. Bei  $+ 17^\circ$  ist sein specif. Gewicht 0,876. In Alkohol ist es schwerlöslich, indem 100 Theile desselben von 0,875 spec. Gewicht bei  $+ 15^\circ$  nur  $2\frac{1}{2}$  Theile auflösen. In Aether ist es leichtlöslich. Mit Jod explodirt es nicht, sondern löst sich darin mit olivengrüner Farbe auf. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es. Das gemischte Oel wurde zusammengesetzt gefunden aus 81,75 Kohlenstoff, 3,00 Wasserstoff und 18,005 Sauerstoff. 24 Pfund Blätter lieferten 42 Gran Oel.

Abscheidung: Hünefeld\*) macht aufmerksam auf die Ei-

\*) Pharmac. Centralblatt 1836, S. 15.

\*) Journ. für pract. Chemie, IX, 241.

genschaft des Kochsalzes, die flüchtigen Oele aus ihren Auflösungen in Wasser abzuscheiden, so dass man, wenn das Wasser nicht besonders als solches angewandt werden soll, die erhaltene Quantität Oel bedeutend dadurch vermehren kann, dass man Kochsalz in dem destillirten Wasser auflöst.

der flüchtigen Oele aus Wasser.

Jacobi und Vanni \*) haben eine fabrikmässige Ausziehung des Indigo's aus blauen Tuchlappen eingerichtet. Sie lösen diese in kaustischem Kali auf, welches den Indigo ungelöst lässt, filtriren die Lösung durch Hutfilz, mit der rauhen Seite nach Innen, worauf der Indigo zurückbleibt, und davon abgespült, gewaschen und wieder angewandt werden kann. Die Kalilauge wird zu einer Art schlechter, aber anwendbarer Seife eingekocht.

Farbstoff.  
Indigo.

Clamor Marquart \*\*) hat gezeigt, dass die Blumen der Orchideen Indigo im reducirten Zustande enthalten; der davon ausgepresste Saft wird an der Luft zuerst grün, und lässt darauf ein dunkelblaues Pulver fallen, welches Indigo ist.

Dumas \*\*\*) hat über die Zusammensetzung des Indigo's und dessen Verhalten zur Schwefelsäure und Salpetersäure neue Versuche angestellt. In Betreff der Zusammensetzung gibt er an, dass seine neuen Analysen seine früheren Angaben bestätigen; nemlich 73,0 Kohlenstoff, 4,0 Wasserstoff, 10,8 Stickstoff und 12,2 Sauerstoff; dass er aber die damals aus seinen Versuchen abgeleitete ato-

\*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. II, 135.

\*\*) Buchner's Rep. Z. R. VII, I.

\*\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 265.



mistische Zusammensetzung, nämlich  $22\frac{1}{2}\text{C} + 15\text{H} + 3\text{N} + 3\text{O}$ , unrichtig gefunden habe. Zu dem halben Atom Kohlenstoff, welches a priori als unrichtig vorausgesagt werden konnte, hat er noch  $1\frac{1}{2}$  Atom Kohlenstoff hinzugefügt, und das Atom des Indigo's ergab sich nur  $\frac{2}{3}$  so gross, als vorher angegeben wurde. Vergleicht man hiermit seine früheren Analysen (Jahresb. 1835. S. 312), so erhält man

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . . .	72,80	16	73,567
Wasserstoff . . . . .	4,04	10	3,753
Stickstoff . . . . .	10,80	2	10,649
Sauerstoff . . . . .	12,36	2	12,031

Man findet, dass der Kohlenstoffgehalt bei dem Versuch noch nahe um  $\frac{1}{4}$  Procent zu niedrig ausgefallen ist. Das Atomgewicht hat er nach der Zusammensetzung der Indigschwefelsäure bestimmt, in welcher er den Indigo ohne Veränderung seiner Zusammensetzung enthalten annimmt.

Indigschwefelsäure.

Die Indigschwefelsäure fand er zusammengesetzt aus 1 Atom Indigo und 2 Atomen Schwefelsäure,  $= \text{C}^{16} \text{H}^{10} \text{N}^2 \text{O}^2 = 2\text{S}$ , und ihre Sättigungscapacität entspricht der Hälfte der darin vorhandenen Schwefelsäure. Die Zusammensetzung des Kalisalzes kann dann mit  $\text{KS} + \text{C}^{16} \text{H}^{10} \text{N}^2 \text{O}^2 \text{S}$  ausgedrückt werden. Demgemäss betrachtet Dumas die Indigschwefelsäure mit der Weinschwefelsäure analog zusammengesetzt, welche eigentlich ein zweifach-schwefelsaures Salz von einem, den Basen analogen Körper, vom Aethyloxyd, ist. Kraft dieses betrachtet er den Indigo mit Alkohol analog, wozu auch dessen Gehalt von 2 Atomen

Sauerstoff passt; um aber die Analogie mit der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol vollkommen zu machen, müssten 1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff von dem Indigo weggehen, was jedoch bis jetzt durch seine Versuche nicht entschieden ist, und was er also in Frage gestellt lässt. Detaillierte Angaben sind nicht mitgeteilt worden; aber er führt an, dass die Analyse des Kalisalzes mit dem Verluste von 1 Atom Wasser übereinzustimmen schiene, während dagegen das Baryterdesalz der Ansicht entspräche, dass kein Wasser abgeschieden worden sei. Man versteht nicht recht diese Angaben. Die Analyse des Kalisalzes ist nicht so schwer mit völliger Genauigkeit zu bewerkstelligen, dass die Resultate nicht einander gleich werden sollten, und fehlt darin, nach der oben angegebenen Formel, 1 Atom Wasser, so ist die Sache entschieden, und das Barytsalz enthält 1 Atom Krystallwasser zurück. Inzwischen schiebt Dumas die Schuld auf die Schwierigkeit der Abscheidung von Crum's Phoenicinschwefelsäure, die er *Acide sulfopurpurique* nennt, und die er aus 2 Atomen Indigo und 2 Atomen Schwefelsäure bestehend betrachtet, welche zusammen durch 1 Atom Kali gesättigt werden. Die französische Benennung der Indigschwefelsäure ändert Dumas in *Acide sulf-indylique* um. Im Uebrigen hat er den beiden blauen Säuren, welche ich neben der Phoenicinschwefelsäure beschrieben habe, keine Aufmerksamkeit geschenkt, und scheint auf meine, in meinem Lehrbuche der Chemie detaillierte Versuche hierüber so wenig Rücksicht genommen zu haben, dass er äussert: „quoique M. Berzelius ait re-

Phoenicin-  
schwefel-  
säure.

gardé ces sels comme étant des laques — il était permis de s'en former une autre idée.“

In Betreff der Säuren, welche aus unorganischen (oder bisweilen organischen) Säuren und einem organischen oxydirten oder nicht oxydirten Körper gebildet werden, bin auch ich mit Untersuchungen beschäftigt gewesen, die noch nicht beendigt sind, die aber darzulegen scheinen, dass diese Säuren von zweierlei Art sind. — *Für die eine ist die Weinschwefelsäure der Prototyp.* Sie besteht aus einer Säure, die zu einem sauren Salze mit einem organischen Oxyde von basischer Art verbunden ist, welches mit anderen Basen Doppelsalze bildet, und welches durch stärkere, im Ueberschuss angewandte Basen von der Säure geschieden werden kann. Diese Klasse von Säuren sättigt nur halb so viel Basis, wie die darin enthaltene Säure allein sättigen würde, aus dem Grunde, weil die andere Hälfte bereits gesättigt ist. Von Säuren dieser Art sind bis jetzt keine sauren und basischen Salze bekannt geworden. *Für die andere Art dieser Säuren ist die Benzoëschwefelsäure der Prototyp.* In dieser behält die Säure ihre Sättigungscapacität, weil der damit verbundene Körper nicht als Basis darin enthalten ist, und durch keinen Ueberschuss einer Basis daraus abgeschieden werden kann. Diese können saure und basische Salze bilden. Der Hauptcharacter ist hier, dass die Säure ihre Sättigungscapacität behält, und dass der organische Körper durch Basen nicht abgeschieden wird. Mitscherlich's Sulfobenzidschwefelsäure, welche auch Benzidunterschweifelsäure sein kann, gehört zu dieser Klasse, weil sie genau die Menge von

Basis sättigt, welche der Sättigungscapacität der Säure entspricht. Liebig hat gezeigt, dass die Isäthionsäure aller Wahrscheinlichkeit nach Unterschweifelsäure enthält. Dann gehört sie auch hierher. Das Unwahrscheinliche, dass ihr Barytsalz 1 Atom Wasser enthalten soll, welches bei  $+ 300^{\circ}$  sich nicht abscheiden lasse, fällt weg, wenn sie aus 1 Atom Aethylsuperoxyd ( $C^4 H^{10} O^2$ ) und 1 Atom Unterschweifelsäure zusammengesetzt betrachtet wird  $= C^4 H^{10} O^2 + \ddot{S}$ . Dass der organische Körper darin nicht Basis ist, ist leicht daran zu erkennen, dass er durch Alkali nicht abgeschieden werden kann. Die Naphthalinschwefelsäure gehört auch hierher. Sie enthält nach meinen Versuchen, die ich weiter unten ausführlich beschreiben werde, 1 Doppelatom Naphthalin und 1 Atom Unterschweifelsäure, und kann saure und basische Salze bilden. Bei der Bildung dieser Klasse von Säuren entstehen gewöhnlich mehr als eine solche Säure. Ich habe aus dem Salz, welches bis jetzt für naphthalinschwefelsaure Baryterde gehalten wurde, ungefähr  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts von einem anderen Salz abgeschieden, welches aus  $Ba\ddot{S} + C^{11} H^9 O$  zu bestehen scheint. Es ist mir sehr wahrscheinlich, dass die Indigschwefelsäuren zu dieser Klasse von Säuren gehören, und ist dieses der Fall, so müssen die von Dumas angeführten Resultate bedeutende Modificationen erleiden.

Dumas behauptet, reducirten Indigo analysirt zu haben, welcher nichts anderes sein soll, als eine Verbindung von 1 Atom Indigo und 2 Atomen Wasserstoff  $= C^{16} H^{10} N^2 O^2 + H$ . Die

Einzelheiten der Versuche, z. B. wie es glückte, den reducirten Indigo zu trocknen und zur Verbrennung zu wägen, sind nicht angeführt worden.

Indigsäure.

Die sogenannte Indigsäure, deren von mir gegebenen Namen *Acide nitranilique* (Indigsalpetersäure) er in *Acide anilique* ändert, weil er glaubt, dass die Detonation ihrer Salze keinen Beweis für die Gegenwart von Salpetersäure oder salpetriger Säure abgebe, bestehe aus  $C^{14} H^8 N^2 O^9$ , ohne Wasser, und verbinde sich nach dieser Atomzahl mit Silberoxyd, Ammoniumoxyd und anderen Basen.

Kohlenstick-  
stoffsäure-

Die sogenannte Kohlenstickstoffsäure, deren von mir gegebenen Namen *Acide nitropicrique* (Pikrinsalpetersäure), er in *Acide picrique* ändert, enthalte, wie er glaubt, ein Oxyd des Stickstoffs; er will sich aber nicht näher darüber äussern, um erst weitere Erfahrungen abzuwarten. Sie bestehe aus  $C^{12} H^4 N^6 O^{13}$ , und verbinde sich nach dieser Atomzahl mit Basen.

Blaue Farbe  
der Blumen.

Hünefeld \*) hat eine Abhandlung mitgetheilt, die er einen Beitrag zur Chemie der Metamorphose der Pflanzenfarben nennt, und worin er von einem hohen naturphilosophischen Standpunkte mit einer dazu passenden Sprache ausgeht. „Das Seyn ist das Zeitlichfixirte, und diese Fixationen, die wesentlich auch zu jedem Organischen gehören, kommen vorzüglich durch den Chemismus der Natur zu stande, der im wesentlichen das Indifferenzirungsstreben heterogener ponderabler Substanzen ist u. s. w., u. s. w.“ Diese stattliche, erhabene, gedankenarme Sprache, vergleichbar

\*) Journ. für pract. Chemie IX, 217.

den mit Farben schimmernden, aber leeren Seifenblasen, hat immer den grossen Vortheil, tief und bedeutend demjenigen zu erscheinen, welcher nichts davon versteht, und für andere wird es nicht geschrieben, und macht ausserden die einfache Darstellung von einer Naturwahrheit so platt daneben, so dass sie stets vortrefflich passt, wenn man Mangel an der letzteren Art hat; in Betreff dessen, was davon in Hünefeld's Arbeit enthalten ist, muss ich den Leser auf diese verweisen.

Nees v. Esenbeek d. J.\*) hatte die Oscillatorien sammeln lassen, welche in dem warmen Wasser zu Aachen und Burtscheid hervorgebracht werden. Sie blieben einige Zeit in dem mitgeschickten Mineralwasser in einer verschlossenen Flasche stehen, wobei sich die Flüssigkeit bei Refraction schön blau, und bei Reflection blutroth färbte. Beim Oeffnen des Korks fand sich die Masse in stinkende Fäulniss übergegangen. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und neues reines Wasser auf die Oscillatorien gegeben. Nach 24 Stunden besass dieses eine gleich schöne Farbe, und 8 verschiedene Wasserportionen konnten auf diese Weise gefärbt werden. Die letzten waren ohne Geruch. Der darin aufgelöste Farbstoff wurde durch Alkohol in purpurrothen Flocken gefällt. Durch salpetersaures Silberoxyd entstand ein brauner, durch salpetersaures Quecksilberoxyd ein violetter Niederschlag. Essigsaures Bleioxyd fällte weiss; schwefelsaures Kupferoxyd gab einen geringen, himmelblauen Niederschlag. Alaun und kohlsaures Kali einen weissen, in's Violette sich

Blau und  
rothe Farbe.  
der Oscilla-  
torien.

\*) Ann. der Pharm. XVII, 75.

ziehenden, und Galläpfelinfusion einen dunkelblauen Niederschlag. Mit *Oscillatoria nigra* konnte derselbe Farbstoff während der Fäulniss hervorgebracht werden. Aber es glückte nicht mit *Zygnema*, *Sphaerococcus*, *Palmella* u. dgl., und scheint also eine Eigenschaft zu sein, die den Oscillatorien angehört. Bekanntlich hat Vauquelin in dem Wasser von Vichy eine Substanz gefunden, welche die eben angeführten Eigenschaften besass, und welche sicher nichts anderes gewesen ist, als das Product der Fäulniss der Oscillatorien.

Herbst-  
Farben der  
Blätter.

Ueber die Farbe der Blätter im Herbst habe ich einige Versuche angestellt. Macaire-Prinsep stellte die Meinung auf, dass die gelbe und rothe Farbe des Laubes im Herbst nichts anderes sei, als eine Modification ihres grünen Farbstoffs, welcher durch den Einfluss von Säuren und Alkalien bald gelb, grün oder roth werde. Den angeblichen Farbstoff nannte er Chromül. Meine Versuche zeigen, dass Macaire-Prinsep's Resultate unrichtig sind. Die gelbe Herbstfarbe ist ganz sicher ein Product von verändertem Blattgrün, wiewohl sie sich nicht wieder in Grün zu führen lässt. Sie ist ein dunkelgelbes, schmieriges Fett, ein Mittelding zwischen Harz und Fett, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, verseifbar, und in seinen Auflösungen durch Licht leicht zu bleichen. Die rothe Farbe ist von ganz anderer Art. Sie gehört zu denselben Pflanzenfarben; wie die der rothen Beeren, ist löslich in Wasser und Alkohol, extractartig, wird durch Alkalien grün, aber nicht blau, und dieser Umstand zeigt, von welcher Seite Macaire-Prinsep irre geführt worden ist. Er hatte nemlich

gesehen, dass die rothen Blätter durch Alkali wieder grün wurden, und glaubte, dass er dabei das Blattgrün wieder hergestellt habe.

Mulder\*) hat das Thein, einen krystallinischen Körper, welchen Oudry im Thee gefunden hat, untersucht und analysirt. Nach Mulder wird es am besten auf folgende Weise erhalten: Man kocht den Thee mit Wasser und Talkerde, wodurch die Gerbsäure des Thees mit der Talkerde sich zu einem basischen, in Wasser unlöslichen Salz verbindet. Das Decoct wird filtrirt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Das mit Krystallen untermischte Extract wird mit Aether ausgezogen, welcher das Thein auflöst und beim Verdunsten in farblosen Krystallen absetzt. Aus Alkohol und Aether krystallisirt es in Nadeln und ist wasserfrei; beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Wasser schießt es aber in langen sechsseitigen Prismen an, die Wasser enthalten. Die Krystalle sind hart; und, so lange sie noch ganz sind, in Wasser ziemlich langsam auflöslich. 1 Th. Thein bedarf bei  $+12^{\circ},5$  zu seiner Auflösung 98 Th. Wassers, 97 Th. wasserfreien Alkohols, und 194 Th. Aethers. Bei dem Kochpunkte wird es von diesen Flüssigkeiten aber in weit grösserer Menge aufgelöst, und krystallisirt dann beim Erkalten wieder aus. Das Thein besitzt keinen Geruch, schmeckt aber bitter; wiewohl nicht stark. Bei  $+120^{\circ}$  verliert es das Krystallwasser, bei  $+177^{\circ},8$  schmilzt es, und bei  $+184^{\circ},7$  sublimirt es unverändert. Das sublimirte ist nadelförmig. Bei rascher Erhitzung wird es

Thein.

\*) Sein Natur-en Scheikundig Archief, 1835, 319. 1836, 118.



theilweise zersetzt. In offener Luft verbrennt es mit Flamme ohne Rückstand. Bei der trocknen Destillation liefert es Ammoniak haltige Producte. Das Thein hat keine Charactere einer eigentlichen Salzbasis: es bläuet geröthetes Lackmuspapier nicht, neutralisirt keine Säure, krystallisirt aus sauren Auflösungen vollkommen frei von Säure, und Säuren scheinen seine Löslichkeit in Wasser nicht bedeutend zu vermehren. Von Chlor wird es nicht angegriffen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt und mit brauner Farbe aufgelöst. Concentrirte Salpetersäure löst es ohne Farbenveränderung auf, und bildet damit in der Wärme keine Oxalsäure. Dagegen saugt das Thein trocknes Chlorwasserstoffsäuregas ein. 100 Th. Thein nehmen 31,3 bis 35,49 Chlorwasserstoffsäuregas auf; aber dieses wird nur lose davon gebunden, und kann grösstentheils durch Verdunsten in einem Strom von wasserfreier Luft wieder abgeschieden werden. Wird die saure Verbindung in Wasser gelöst, so krystallisirt daraus säurefreies Thein. Gerbsäure fällt das Thein reichlich. Die Verbindung ist weiss, und in Alkohol, so wie auch in kochendem Wasser löslich. Natürlich gebildet ist sie in dem Theewasser enthalten, löslich in dem heissen Wasser, aber niederfallend beim Erkalten.

Mulder analysirte das Thein durch Verbrennung, und fand es mit dem Caffein so nahe übereinstimmend zusammengesetzt, dass ich zur Vergleichung die Zusammensetzung des letzteren hinzufügen will:

	Gefunden		Atome		Berechnet		Caffein	
							Atome	Proc.
Kohlenstoff	49,25	50,187	18	50,53	8	49,79		
Wasserstoff	6,36	5,486	24	5,50	10	5,08		
Stickstoff	26,12	28,520	9	29,26	4	28,83		
Sauerstoff	18,27	15,807	4	14,71	2	16,30		

Atomgewicht = 2722,283. Hiermit stimmt das Mittel der Resultate der Verbindung des Theïns mit Chlorwasserstoffsäuregas ziemlich wohl überein, wenn man annimmt, dass diese Verbindung aus 1 Atom Theïn und 2 Doppelatomen Chlorwasserstoffsäure bestanden hat. 100 Theile Theïn, welches aus Wasser krystallisirt ist, verlieren beim Trocknen bei  $+ 120^{\circ}$  7,25 bis 7,44 Procent Wasser, oder gegen 100 Theile wasserfreien Theïns 8,038, dessen Sauerstoff ein wenig mehr, als die Hälfte des Sauerstoffs des Theïns beträgt. Es ist wahrscheinlich, dass in dem analytischen Resultate ein Fehler liegt, da die Atomzahl 9 für den Stickstoff nicht zu den wahrscheinlicheren gehört, und es offenbar ist, dass die Zusammensetzungsform des Caffeïns besser zu der Analyse des Theïns passt, als die für das Theïn gegebene. Das Atomgewicht des Caffeïns ist 1297,974, und passt recht wohl zu den aufgenommenen Mengen von Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Vielleicht liegt ihr einziger Unterschied in 1 oder 2 Atomen Wasserstoff mehr in dem Radicale des Theïns.

Wiggers\*) hat aus dem Quassienholze eine bittere, krystallisirende Substanz ausgezogen, die er *Quassit* nennt. Mit der Endigung *it* will er bezeichnen, dass sie nicht basisch ist, was durch

Quassit,

\*) Annal. der Pharm. XXI, 40.

die Endigung *in* angedeutet werden müsse. Sie wird auf folgende Weise erhalten: Geraspелtes Quassienholz (er wandte davon 8 Pfund an, und erhielt daraus 1 Drachme Quassit) wird mit Wasser ausgekocht, das Decoct so weit abgedunstet, dass es nur noch  $\frac{1}{4}$  von dem Gewicht des angewandten Holzes beträgt, dann mit Kalkhydrat vermischt und damit unter öfterem Umschütteln 1 Tag lang in Berührung gelassen. Hierdurch werden Pectin und andere Substanzen ausgefällt. Die filtrirte Lösung schillert von einer kleinen Menge darin enthaltenen Aesculins; sie wird im Wasserbade bis fast zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit 90procentigem Alkohol behandelt, welcher Gummi, Kochsalz, Salpeter u. s. w. ungelöst zurücklässt, und den Quassit, mit Salpeter, Kochsalz und einer extractiven färbenden Substanz auflöst. Der Alkohol wird davon im Wasserbade bis zur Trockne abdestillirt, der Rückstand in möglichst wenigem wasserfreien Alkohol aufgelöst, und diese Lösung mit reinem Aether vermischt, so lange noch Extractivstoff dadurch ausgefällt wird. Die filtrirte Lösung wird bis zur Trockne destillirt, und mit dem Rückstande dieselbe Operation so oft wiederholt, als die neue Lösung in wasserfreiem Alkohol durch Aether noch gefällt wird. Die zuletzt erhaltene reine Lösung lässt man über Wasser verdunsten, so erhält man den Quassit krystallisirt. Seine Neigung zum Krystallisiren ist nicht gross, und aus wasserfreiem Alkohol und Aether erhält man ihn nicht krystallisirt. Die Krystalle bilden kleine, wenig glänzende, undurchscheinende, weisse Prismen. Nicht kry-

stallisirt bildet er einen durchsichtigen Firniss, welcher von Wasser weiss und undurchsichtig wird durch Entziehung von Alkohol, aber nicht durch chemische Verbindung mit Wasser. Der Quassit ist geruchlos, schmeckt ausserordentlich bitter, ganz so wie das Decoet, schmilzt über  $+100^{\circ}$ , und erstarrt wieder zu einer gelblichen, durchsichtigen Masse. Dabei verliert er 1,75 Procent Feuchtigkeit. Bei der trocknen D stillation wird er zersetzt, in offener Luft kann er entzündet werden und brennt dann. 100 Theile Wasser lösen bei  $+12^{\circ}$  nur 0,45 Quassit auf, aber dieser ist in seinem unreinen, mit dem Extractivstoff verbundenen Zustande viel leicht löslicher. In Alkohol ist er leichtlöslich, um so mehr, je stärker derselbe ist. Aus einer concentrirten Auflösung fällt Wasser den Quassit, löst ihn aber, in grösserer Menge zugesetzt, wieder auf. Wird die Alkohollösung erhitzt und mit warmem Wasser vermischt, so schiest der Quassit beim Erkalten daraus an. Von Aether wird er, aber wenig, gelöst. Er besitzt keine Eigenschaften einer Pflanzenbase, wird aus Wasser nicht gef llt oder verändert durch Chlor, Jod, neutrales und basisches essigsames Bleioxyd, Eisenoxydsalze, Quecksilberchlorid. Säuren und Alkalien vermehren seine Löslichkeit in Wasser etwas, verbinden sich aber nicht damit. Kalte und concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen den Quassit in Menge auf. Durch Wasser wird er daraus gef llt. In der Wärme zerstören sie ihn. Salpetersäure bildet damit Oxalsäure. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff . .	66,772	20	66,912
Wasserstoff . .	6,905	25	6,827
Sauerstoff . . .	25,323	6	26,261.

**Phillyria.**

Ein Ungenannter \*) hat eine bittere Pflanzen-  
substanz, die 1825 von Carbonieri gegen inter-  
mittirende Fieber als Surrogat für schwefelsaures  
Chinin angegeben wurde, untersucht. Diese Sub-  
stanz setzte sich aus dem Decoct der Rinde von  
Phillyrea media, einer Pflanze aus dem südlichen  
Europa, ab, wenn es nach gehöriger Concentrirung  
ein Paar Wochen lang in Ruhe gelassen wurde.  
Aus dem, während dieser Zeit abgeschiedenen,  
Absatz wurde sie mit Alkohol ausgezogen, wor-  
aus sie dann in Blättern krystallisirte. Der Un-  
genannte bereitet sie auf folgende Weise: 20 Pfd.  
trockner und gröblich zerkleinerter Rinde werden  
2 Stunden lang mit 120 Pfund Wasser ausgekocht,  
das Decoct abgegossen, und die Rinde auf's Neue  
mit 60 Pfund Wasser gekocht. Die vereinigten  
Decocte werden filtrirt, bis auf 80 Pfund verdun-  
stet, durch Eiweiss geklärt, mit Kalkmilch ver-  
mischt, bis alle freie Säure darin gesättigt ist und  
die Flüssigkeit freie Kalkerde aufgelöst enthält,  
und darauf unfiltrirt 3 Wochen oder 1 Monat lang  
stehen gelassen. Das Abgesetzte wird abfiltrirt  
und gepresst. Der Rückstand ist schwarzgrün;  
er wird getrocknet, zum feinen Pulver zerrieben,  
anfangs mit 3, und darauf mit 1½ Pfund Alkohol  
ausgekocht, der Rückstand mit warmem Alkohol  
gewaschen, die klare Lösung 24 Stunden lang mit  
thierischer Kohle digerirt, filtrirt, auf ½ abdestil-

---

\*) Buchner's Repert. Z. R. VIII. 323.

lirt, der Rückstand mit 6 Pfund Wasser vermischt, dann der Alkohol gänzlich abdestillirt, und die Flüssigkeit langsam erkalten gelassen. Dann krystallisirt die bittere Substanz in glänzenden Blättern, die gesammelt und getrocknet werden. Sie bilden eine zusammenhängende, farblose, silberglänzende Masse, welche 7 bis 8 Unzen wiegt. Diese Substanz hat den Namen *Phillyrin* erhalten. Sie ist geruchlos und anfänglich geschmacklos, schmeckt aber darauf bitter. Sie wird wenig von kaltem, aber mehr von warmem Wasser gelöst. Ihre Krystalle werden am schönsten, wenn 1 Theil Phillyrin in 40 Theilen kochenden Wassers gelöst und die Lösung erkalten gelassen wird. Sie löst sich leicht in Alkohol, mehr in warmem als kaltem, aber in Aether weniger leicht als in Alkohol. In fetten und flüchtigen Oelen ist sie nicht löslich. Verdünnte Säuren lösen nicht mehr davon, als Wasser. Verdünnte Alkalien verhalten sich auch so. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rothbrauner Farbe, und zersetzt sie. Salpetersäure verwandelt sie in einen gelben harzähnlichen Körper, bildet damit aber keine Oxalsäure. Sie ist also dem Salicin nahe verwandt.

Herberger\*) hat das Cetrarin einer ausführlichen Untersuchung unterworfen, wozu er durch Rigatelli's fabrikmässige Bereitung desselben (Jahresb. 1837, S. 287) und Ausbieten als fieberheilendes Mittel veranlasst wurde. Herberger bereitet das Cetrarin auf folgende Weise: Das isländische Moos wird mit Alkohol ausgekocht, so dass dieser gesättigt wird, und die klare

Cetrarin.

\*) Buchn. Repert. Z. R. V, 361. VI, 273. VIII, 271.

**Lösung grösstentheils abdestillirt.** Beim Erkalten setzt sich das Cetrarin aus dem in der Retorte Zurückbleibenden in Körnern ab. Diese Körner werden gesammelt und die Mutterlauge daraus ausgepresst. Darauf werden sie mit Aether behandelt, welcher Blattgrün auszieht, aber auch ein wenig Cetrarin auflöst. Das ungelöste Cetrarin ist nun weiss und sehr locker. Im Grossen kann man sich eines Alkohols von 0,833 in einem Extractions-Apparate bedienen. Das, was sich vom Cetrarin in Alkohol oder Aether auflöst, setzt sich bei starker Abkühlung wieder daraus ab. Zum medicinischen Bedarf bereitet Herberger das Cetrarin im Grossen auf folgende Weise: Das Moos wird zum gröblichen Pulver zerstoßen, und dieses mit der 4fachen Gewichtsmenge Alkohols von 0,833 gekocht. Wenn die Flüssigkeit auf etwa  $+ 40^{\circ}$  erkaltet ist, wird der Alkohol abfiltrirt und der Rückstand ausgepresst. Die Flüssigkeit wird dann mit 3 Drachmen Chlorwasserstoffsäure, die vorher ein wenig verdünnt ist, vermischt, darauf ihr 4 $\frac{1}{2}$ faches Volumen kalten Wassers zugesetzt, und 12 Stunden absetzen gelassen, wobei das Cetrarin mit Blattgrün niederfällt, welches mit ein wenig Aether behandelt wird. Der weisse ungelöste Rückstand wird in der 200fachen Gewichtsmenge kochenden wasserfreien Alkohols aufgelöst, aus dessen Lösung er sich beim Erkalten in dendritisch zusammengewachsenen Körnern wieder absetzt. Je besser der Alkohol abgekühlt wird, desto weniger bleibt in der Lösung davon zurück. Aber auch das, was in der Lösung zurückbleibt, wird erhalten, wenn man daraus den Alkohol abdestillirt.

Das Cetrarin bildet in diesem Zustand ein feines, leichtes, weisses Mehl, welches aus runden, nicht krystallinischen, stark abfärbenden Körnern besteht. Bei  $+ 120^{\circ}$  wird es braun ohne zu schmelzen; bei höherer Temperatur wird es halb flüssig, bläht sich auf, und gibt bei der trocknen Destillation ein butterähnliches Brenzöl, und eine Flüssigkeit, die nicht Ammoniak enthält. Kaltes oder kochendes Wasser löst etwa nur 2 zehntausendtheile seines Gewichts auf. Kochender, absoluter Alkohol löst 1,7 Procent auf, und hält beim Erkalten bis zu  $+ 14^{\circ}$  nur 0,28 Procent aufgelöst zurück. Aether löst bei  $+ 15^{\circ}$  etwa  $\frac{1}{2}$  Procent seines Gewichts auf und beim Kochen 0,93 von 1 Procent. Chlor, Jod und Brom wirken in wasserfreier Form nicht darauf. Das Cetrarin ist nicht alkalisch. Säuren vermindern seine Löslichkeit in den Lösungsmitteln, concentrirte Säuren zerstören es. Wird das Cetrarin lange mit Wasser gekocht, so wird sowohl das aufgelöste, wie das nicht gelöste verändert; es färbt sich gelb und braun, und bildet Extractabsatz. Alkalien beschleunigen seine Veränderung, so dass das Cetrarin durch sie unter dem Einfluss der Luft schnell zerstört wird. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure färbt das Cetrarin dunkelblau, ohne viel davon aufzulösen. Verdünnte Säure bewirkt beim Kochen dieselbe Farben-Veränderung. Im Betreff der übrigen von Herberger beobachteten Thatsachen muss ich auf seine ausführliche Arbeit hinweisen.

Quevenne\*) hat die Wurzel von Polygala Senegin.

---

\*) Journ. de Pharm. XXII, 449.



virginiana untersucht und die bittere Substanz derselben in einer reineren Form, als sie bis dahin erhalten worden war, beschrieben. Er nennt sie, ungeeignet genug, *Acide polygalique*. Sie steht mit der Stärke und dem Gummi auf einem gleichen Grade der sauren Eigenschaften. Er bereitet das Senegin aus der Wurzel auf folgende Weise: Die Wurzel wird mit Wasser ausgekocht, das Decoct durch Verdunstung concentrirt, mit Bleizucker gefällt, filtrirt, von überschüssigem Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff befreit, zur Extractdicke verdunstet, und dieses mit Alkohol behandelt, wobei Gummi und ein Kalksalz mit einer Pflanzensäure ungelöst zurückbleiben. Dann wird der Alkohol wieder abdestillirt, der braune, extractähnliche Rückstand mit Aether behandelt, welcher eine braune, bittere Substanz auszieht. Der Rückstand ist gelb; er wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag wohl ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Schwefelblei scheidet sich ein wenig schwer ab, wenn nicht die Masse nach der Zersetzung eine Weile erhitzt wird. Darauf wird die Flüssigkeit filtrirt, zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt. Auch wird das auf dem Filtrum gebliebene Schwefelblei getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Aus diesen gesättigten Auflösungen fällt das Senegin als ein weisses Pulver nieder. Ist es nicht farblos, so digerirt man seine Lösung in Alkohol mit Thierkohle. Wird der Alkohol grösstentheils abdestillirt, so erhält man aus dem Rückstand beim Erkalten noch mehr Senegin.

In diesem Zustande ist das Senegin weiss,

pulverförmig, geruchlos, schmeckt anfangs unbedeutend, dann aber scharf und das eigene Gefühl im Schlunde hervorbringend, welches dem Senegadecoct so eigenthümlich ist. In der Nase bewirkt sein Staub Niesen. An der Luft wird es nicht verändert. Es erträgt  $+ 200^{\circ}$ , ohne dass es anfängt, zersetzt zu werden. Bei der trocknen Destillation liefert es kein Ammoniak. In kaltem Wasser löst es sich sehr langsam, schneller in kochendem. Die Lösung röthet schwach das Lackmuspapier; und es ist unentschieden, ob dies nicht von einer fremden Säure herrührt. Sie schäumt beim Umschütteln und hinterlässt das Senegin beim Abdunsten in Blättern ohne Zeichen von Krystallisation. Seine Lösung im Wasser ist nicht dem Verderben unterworfen und hinterlässt nach freiwilliger Verdunstung das Senegin wieder farblos zurück. Alkohol löst es auch auf. Aus einer in der Siedhitze gesättigten Lösung in Alkohol fällt es pulverförmig beim Erkalten nieder. In Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist es unlöslich. Mit Alkalien und Salzbasen im Allgemeinen verbindet es sich, wobei seine Farbe in Grün übergeht. Mit den alkalischen Erden bildet es unlösliche basische Verbindungen, die ausgefällt werden können. Die Verbindungen des Senegins mit Alkali fällen die meisten Metallsalze, ausgenommen die von Platin, Gold, Antimon und Quecksilberchlorid. Von Schwefelsäure wird das Senegin geröthet, darauf allmählig mit rother Farbe aufgelöst, die durchs Violette ins Farblose übergeht. Was dabei aus dem Senegin gebildet wird, ist nicht untersucht. Mit Salpetersäure liefert es Oxalsäure und eine gelbe bittere Substanz. Seine

Verbindungen mit Alkalien trocknen zu durchscheinenden firnissähnlichen Körpern ein.

Melampyrin.

Hünefeld\*) hat eine krystallisirende Substanz in *Melampyrum nemorosum* gefunden, die er *Melampyrin* nennt. Die Pflanze wird im Anfange des Blühens getrocknet; dann daraus ein Wasserextract bereitet, und dieses zur Consistenz von dünnem Honig verdunstet, woraus sich nach einiger Zeit das Melampyrin absetzt. Die Masse wird mit Wasser angerührt, von den Krystallen abgessen, mit Bleiessig gefällt und vom Niederschlage abfiltrirt; die Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wieder filtrirt, mit wohl ausgebrannter Kohle behandelt, wieder verdunstet und zum Krystallisiren hingestellt, wobei viel Melampyrin erhalten wird. Es krystallisirt in ziemlich grossen, farblosen, rhombischen Prismen, ist geruchlos und beinahe ohne Geschmack, leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, um so mehr, je stärker derselbe ist, unlöslich in wasserfreiem Alkohol und Aether. Es fällt die Metallsalze nicht, brennt wie Stärke, und gibt bei der trocknen Destillation keine Spur von Ammoniak.

Krystallisirte  
Körper aus  
den Blättern  
des Oliven-  
baums.

Landerer\*\*) hat gefunden, dass saures Wasser aus den Blättern des Olivenbaums eine krystallisirende bittere Substanz auszieht, die nach Concentrirung der Flüssigkeit durch kaustisches Ammoniak gefällt werden kann, und dabei grünlich gelb niederfällt. Löst man sie wieder in Chlorwasserstoffsäure und behandelt die Lösung

\*) Journ. für pract. Chemie IX, 47.

\*\*) Buchner's Repert. Z. R. VII, 205.

mit Thierkohle, so kann sie farblos gefällt werden. Der Niederschlag wird von starkem Alkohol aufgelöst und schliesst beim Verdunsten in farblosen Krystallen an, die in Wasser unlöslich sind, und bitter schmecken. Sie werden von verdünnten Säuren aufgelöst, aber man erhält damit keine krystallisirende Verbindungen.

Fauré\*) hat die Guacoblätter analysirt und daraus eine bittere Substanz isolirt, die er *Guacin* genannt hat. Wird das Wasserextract der Blätter mit wasserfreiem Alkohol behandelt, so liefert dieser nach der Verdunstung das Guacin, welches mit gelblicher Farbe zurückbleibt. Es schmilzt bei  $+100^{\circ}$ , wird nach allen Verhältnissen von Alkohol und Aether gelöst; auch wird es von Wasser gelöst, fällt aber zum Theil aus der in der Siedhitze gesättigten Lösung beim Erkalten wieder nieder. Die Guacoblätter stammen von einer, botanisch noch nicht bestimmten Pflanze her, die in Mexico wächst, wo man sie für ein Heilmittel der Cholera hält.

Guacin.

Lampadius\*\*) hat eine Torfart von *Kleinschirma* analysirt, die wegen ihrer Feinheit zu Schlammädern gebraucht wird. Unter den im Torf bereits entdeckten Bestandtheilen fand er Quellsäure und Quellsatzsäure. Seine Methode, diese auszuziehen, war folgende: 50 Pfund frisch gesammelter Torfmasse wurden mit einer hinreichenden Menge Wassers in einem blanken kupfernen Kessel eine Stunde lang gekocht, dann die Flüssigkeit abfiltrirt und abgedunstet, bis der

Producte  
der freiwilligen  
Zerstörung von  
Pflanzen-  
stoffen.  
Torf.

\*) Journ. de Pharm. XXII, 291.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 468.

Rückstand Extractconsistenz besass, welcher dann wieder in 10 Pfund Wasser gelöst wurde. Dabei setzte sich Humussäure ab, die durch ein Filtrum abgeschieden wurde. Die durchgegangene Flüssigkeit wurde verdünnt und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt, welches einen gelben, etwas ins Braune sich ziehenden Niederschlag gab \*), der nach dem Waschen durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit filtrirt und eingetrocknet wurde. Dieser Rückstand war hauptsächlich Quellsäure, verunreinigt durch ein wenig Quellsatzsäure und Humus. 100 Theile Torf fand er bestehend aus:

Hellbrauner, faseriger Masse . . . . .	4,32
Quellsaurer und quellsatzsaurer Kalkerde,	
Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd u. Man-	
ganoxyd . . . . .	6,02
Humin (nicht saurer Moder) . . . . .	2,01
■ Chlorwasserstoffsäure löslichen Erden	1,23
Quellsaurer Kalkerde, in kochendem Was-	
ser löslich . . . . .	1,33
Feinem Granitsand . . . . .	2,12
Wasser . . . . .	82,06
	<u>99,09</u>

Steinkohlen.  
Ursache der  
Coaks-Bil-  
dung.

Lampadius \*\*) hat ferner Steinkohlen untersucht, vorzüglich in Beziehung auf ihr Vermögen, Coaks zu bilden. Dieses beruht auf der Gegenwart eines fossilen Harzes, welches aus den Steinkohlen mit Alkohol oder Aether ausgezogen wer-

\*) Wiewohl ein quellsaures Salz mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag gibt, so hat Lampadius gefunden, dass er durch salpetersaures Quecksilberoxyd erfolgt, wenn dieses vorher wohl mit Oxyd gesättigt ist.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, VII, 1.

den kann. Die Kohlen, welche ein solches Harz nicht enthalten, liefern bei der Verkohlung nicht die zusammengebackene und zusammenhängende Kohle, welche die Engländer Coak nennen, und solche Coaks liefernde Steinkohlen geben, nachdem vorher das Harz daraus ausgezogen worden ist, nicht mehr Coaks. Die Ursache der Bildung dieser liegt dann in dem Zusammenhang, welchen die Kohlenmasse dadurch erhält, dass das Harz vor der Verkohlung schmilzt und die Kohlentheile zu einem einzigen Stück zusammenleimt.

Boussingault \*) hat den Bergtheer von Bechelbronn untersucht. Wasserfreier Alkohol zieht daraus eine kleine Portion eines gelben Harzes aus, welches mit dem identisch zu sein scheint, das auf gleiche Weise aus dem Asphalt erhalten wird. Der Bergtheer ist leichtlöslich in Wasser, liefert aber nichts Flüchtiges, wenn er für sich bis zu  $+ 100^{\circ}$  erhitzt wird; wird er aber mit Wasser destillirt, so gibt er ein flüchtiges Oel, welches dem Petroleum oder der Naphtha nicht ähnlich ist, und mit dem Wasser bleibt ein schwarzes, asphaltähnliches Erdpech zurück. Das flüchtige Oel nennt er Petrolène; es riecht wie Bergtheer, hat wenig Geschmack, sein specif. Gew. ist 0,891 bei  $+ 21^{\circ}$ . Es erstarrt nicht bei  $- 12^{\circ}$ , kocht bei  $+ 280$ , hat als Gas ein specif. Gewicht = 9,415, ist wenig löslich in Alkohol, leichtlöslich in Aether und besteht aus:

Bitumen.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff. . . .	88,5	10	88,46
Wasserstoff . . . .	11,5	16	11,54

\*) Journ. de Ch. Med. 2de Serie, II, 619.

Wenn es in Gasform besteht aus

10 Volumen Kohlenstoffgas . . = 8,428

16 Volumen Wasserstoffgas . . = 1,101,

so wiegt das gasförmige Petrolène = 9,529, was mit dem Versuche nahe übereinstimmt. Das Gas ist doppelt so schwer, wie das Terpenthinölgas, dessen Zusammensetzung es übrigens hat. Daraus dürfte geschlossen werden können, dass es eine polymerische Modification von der Zusammensetzungsformel des Terpenthinöls sei.

Das Harz, von dem das Oel abdestillirt ist, nennt Boussingault *Asphaltène*. Es ist dieses die Substanz, welche den in Alkohol unlöslichen Theil des Asphalts ausmacht. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff. . . .	75,5	10	75,365
Wasserstoff . . .	9,9	32	9,845
Sauerstoff . . . .	14,8	3	14,790.

Auch der native Asphalt von Coxitambo hätte diese Zusammensetzung; er besteht aus 2 Atomen Petrolène mit 3 Atomen Sauerstoff =  $C^{10} H^{16} + 3O$ .

Honigstein-  
säure.

Liebig und Pelouze\*) haben einige neue Ideen über die Zusammensetzung der Honigsteinsäure aufgestellt. Sie haben bemerkt, dass ihr Silbersalz erst bei  $+180^{\circ}$  das chemisch gebundene Wasser verliert, was auch der Fall mit ihrem Kali- und Kupfersalze ist. Daraus schliessen sie, dass die Honigsteinsäure nicht aus  $C^4 O^3$  bestehe, wie wir bisher nach Liebig's und Wöhler's Versuchen angenommen haben, sondern aus  $C^4 H^2 O^4$ , und dass sie zersetzt wird,

\*) Ann. der Pharmacie, XIX, 252.

wenn bei  $+180^{\circ}$  aus ihrem Silbersalz 1 Atom Wasser fortgeht, wobei das Silberoxyd durch den Wasserstoff der Säure reducirt wird und  $\text{Ag} + 4\text{C}$  zurückbleibt, worin also 1 Atom Silber mit 4 Atomen Kohlenoxyd verbunden ist. Dieser Schluss gründet sich auf die Voraussetzung, dass es kein Silbersalz gebe, welches mit grosser Verwandtschaft chemisch gebundenes Wasser zurückhalte. Diese Voraussetzung kann ganz falsch sein. Die Salze gewisser Basen enthalten selten Wasser, bisweilen aber doch mit einer starken Verwandtschaft. Ein solches Verhältniss beim Silberoxyd dürfte gewiss nicht für eine Ausnahme von den allgemeinen Gesetzen angesehen werden, während dagegen eine Verbindung von Silber mit gewöhnlichem Kohlenoxyd oder mit einer damit polymerischen Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff, zu einer der ungewöhnlichsten gehören würde, welche die Chemie aufzuweisen hätte, so fern darunter nicht bloss die gewöhnliche Umstellung der Zusammensetzungsformeln der Sauerstoffsalze verstanden ist, zufolge welcher der Sauerstoff von der Base an die Säure übergeht, die dann als ein zusammengesetzter Salzbilder betrachtet wird, wie  $\text{Ag} + \text{C}^4\text{O}^3 = \text{Ag} + \text{C}^4\text{O}^4$ , was aber keine neue Ansicht wäre, sondern in dem, was wir bereits über die honigsteinsauren Salze wussten, begriffen ist.

Die Hauptfrage, welche mir hier zu entstehen scheint, ist: gibt es swei Säuren, wovon die eine,  $\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^4$ , bei einer gewissen Temperatur in die andere,  $\text{C}^4\text{O}^3$ , verwandelt wird, und darauf beim Zusammentreffen mit Wasser wieder in die erste



zurückgehen kann? Diese Frage kann nur durch die Analyse der wasserhaltigen Säure beantwortet werden. Kann diese durch gewöhnliches Trocknen in wasserfreier Luft bei  $+ 100^{\circ}$  nicht zu  $C^4 H^2 O^4$  gebracht werden, sondern wird sie als  $C^4 H^4 O^5$ , d. i.  $C^4 H^2 O^4 + H$ , erkannt, so existirt die vorausgesetzte Säure; wird sie aber  $C^4 H^2 O^4$ , d. i.  $C^4 O^3 + H$ , so hat man Grund, die von Liebig und Pelouze angenommene Säure nicht anzuerkennen.

*Gährungs-  
producte.*  
Gerbsäure  
vermehrt die  
Production  
von Spiritus  
aus Kartof-  
feln.

Creutzburg \*) gibt an, dass, wenn die Einmischung der Kartoffeln gleich nach dem Zusatz von Hefe mit einem Decoct von Eichenrinde vermischt werde, die Maische langsamer, aber vollkommener gähre, und man einen um 5 Procent grösseren Ertrag von Branntwein erhalte, als vorher. Auf 18 Lispfund Roggenschrot und 15 Lispfund Malzschrot wurde das Decoct von  $1\frac{1}{2}$  Pfund Eichenrinde angewandt.

Prüfung des  
Biers.

Im vorigen Jahresberichte S. 294 führte ich die Prinzipien einer von Fuchs angegebenen Untersuchungsmethode des Biers an; derselbe \*\*) hat jetzt darüber das Einzelne, zugleich mit Tabellen zur Erleichterung der Berechnung des Resultats, mitgetheilt. In Betreff dieser Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Mehrere, bisher, theils unbekannte, theils unvollständig gekannte Aetherarten und Aethersäuren sind entdeckt und beschrieben worden, nämlich:  
*Aetherarten.* Kohlensäure-Aether, kohlen-saures Aethyloxyd.

\*) Journ. für pract. Chemie, IX, 299.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, IX, 401.

Diese Aetherart ist von Ettling<sup>\*)</sup> entdeckt worden, bei Gelegenheit der Untersuchung der sonderbaren und unrichtigen Angaben von Löwig<sup>\*\*</sup>) über den Einfluss des metallischen Natriums auf oxalsaures Aethyloxyd und die dabei angeblich statt findende Bildung von krokonsaurem Salz. Diese Aetherart wurde auf folgende Weise erhalten: In ein von Wasser und Weinöl wohl befreites oxalsaures Aethyloxyd wurde, in einer tubulirten Retorte, metallisches Natrium eingebracht, und darauf das Gemisch erwärmt, bis das Metall darin schmolz und aus der Kruste ausfloss, womit es sich im ersten Augenblick umgab, und die man mit einem Glasrohr wegnehmen kann. Um das Metall herum bilden sich gelbe Flocken, die sich allmählig an Volum vermehren und dunkelroth werden. Wenn die Temperatur  $+130^{\circ}$  erreicht hat, entsteht ein Köchen, wobei Kohlenoxydgas entwickelt wird. Wenn auf Zusatz von neuem Natrium keine Gasentwicklung mehr erfolgt, so bleibt in der Retorte eine dunkelrothe, syrupsdicke Masse zurück, die nach dem Erkalten Extractconsistenz und einen eigenthümlichen Geruch besitzt. Im luftleeren Raume kann sie zu einer dunklen, glänzenden Masse eingetrocknet werden, die ein rothes Pulver gibt und an der Luft leicht feucht wird. Wird diese Masse ohne vorhergegangene Trocknung mit Wasser vermischt, so scheidet sich daraus das kohlensaure Aethyloxyd ab, welches auf der Oberfläche schwimmt, von der es abgenommen wird. Durch Waschen mit

Kohlensäure-  
Aether.

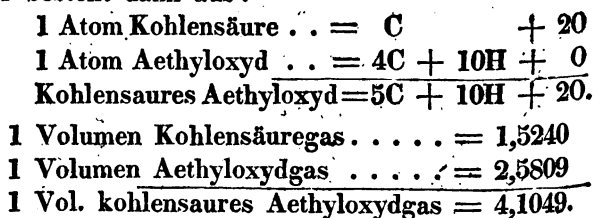
<sup>\*)</sup> Annal. der Pharmacie, XIX, 17.

<sup>\*\*</sup>) Poggend. Annal. XXXVII, 400.

Wasser wird es von Alkohol befreit, dann mit Wasser destillirt, darauf von Wasser durch Chlorcalcium befreit, bis zum Kochen erhitzt, bis sein Siedepunkt unverändert zwischen  $+125^{\circ}$  und  $+126^{\circ}$  bleibt, und erkalten gelassen. Es ist nun eine farblose, dünne Flüssigkeit, riecht erfrischend, angenehm, etwas nach Oxaläther, schmeckt brennend aromatisch. Specif. Gewicht  $= 0,975$  bei  $+19^{\circ}$ . Kocht zwischen  $+125$  und  $+126^{\circ}$ , specif. Gewicht in Gasform  $= 4,243$ . Sein Gas brennt mit blauer Flamme und ohne anders gefärbtem Saum. Seine Lösung in Alkohol wird in der Kälte durch Natronhydrat nicht verändert, beim Erhitzen fällt daraus kohlensaures Natron nieder, und das Aethyloxyd verbindet sich mit dem Wasser des Hydrats, wie gewöhnlich, zu Alkohol. Dieser Aether wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . .	51,31	5	51,328
Wasserstoff . . .	8,58	10	8,380
Sauerstoff . . . .	40,11	3	40,292

Er besteht dann aus:



Die Bestandtheile in Gasform sind also von 2 zu 1 verdichtet. Eben so besteht das oxalsäure Aethyloxydgas aus 1 Volum Aethyloxydgas und 1 Volum Oxalsäure, verdichtet zu 1 Volum. Die Existenz dieser Aetherart hatten wir bereits nach der von

Dumas entdeckten Verbindung mit Chlorkohlenoxyd (Jahresb. 1836, S. 356.) vermuthet.

Malaguti\*) hat das citronensaure Aethyloxyd, oder den Citronensäure-Aether, untersucht. Seine Bereitigungsmethode ist folgende: 90 Theile krystallisirter Citronensäure, 110 Th. Alkohol von 0,814 spec. Gew., und 50 Th. concentrirter Schwefelsäure wurden auf die Weise mit einander vermischt, dass die Schwefelsäure in kleinen Portionen zugesetzt wurde, und darauf das Gemisch destillirt, bis etwa  $\frac{1}{3}$  vom Alkohol übergegangen war, und das Aethyloxyd mitzufolgen anfang. Der erkaltete Rückstand der Retorte wurde mit dem doppelten Volum Wasser vermischt, wodurch sich der Aether in Gestalt eines ölähnlichen Körpers abschied, der zu Boden sank. Man schüttelt ihn dann mehrere Male mit Wasser, bis dieses davon nicht mehr sauer wird, und nach dem Verdunsten keinen Rückstand lässt. Der Aether ist gefärbt. Er wird in Alkohol gelöst, mit Blutlaugenkohle digerirt, bis die Lösung beinahe farblos ist, worauf man sie filtrirt, verdunstet und zuletzt in den luftleeren Raum über Schwefelsäure bringt. Von  $\frac{1}{4}$  Pfund Citronensäure erhält man ungefähr 15 Grammen citronensaures Aethyloxyd.

Citronensäure-Aether.

Dieser Körper hat folgende Eigenschaften: Er bildet ein gelbliches klares Oel, welches dem Baumöl ähnlich riecht und unangenehm bitter schmeckt. Spec. Gewicht = 1,142 bei + 21°. Er kann verflüchtigt werden, aber sein Siedepunkt fällt so nahe mit seinem Zersetzungspunkte zusammen, dass der grösste Theil dabei zerstört wird.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXIII, 197.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.

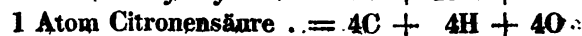
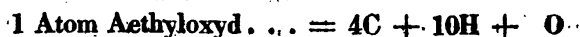
Er kann entzündet werden und brennt. Bei  $+120^{\circ}$  fängt er an trübe und gefärbt zu werden, bei  $270^{\circ}$  wird er roth, bei  $283^{\circ}$  kommt er in's Kochen, gibt Citronensäure-Aether, einen braunen öartigen Körper, wasserhaltigen Alkohol und brennbare Gase; in der Retorte bleibt Kohle zurück. Er wird etwas von Wasser gelöst; von Alkohol, auch schwächerem, und Aether wird er aufgelöst. Seine Lösung in Wasser wird allmählig zersetzt, besonders unter Beihülfe von Wärme, in Alkohol und Citronensäure. Von Alkalien wird er in Alkohol und citronensaures Alkali zersetzt. Ammoniak, Baryt- und Kalkwasser wirken im Anfange gar nicht darauf. Chlor wirkt nicht im Geringsten darauf, auch bei  $+115^{\circ}$ , dem Sonnenlichte ausgesetzt und bei mehrstündiger Berührung. Brom wird darin aufgelöst, kann davon aber abdestillirt werden, der Rückstand ist jedoch sauer. Jod wird auch davon aufgelöst, es tritt aber damit in chemische Verbindung und kann nicht davon abdestillirt oder mit Wasser, Alkohol und Aether abgeschieden werden. Kalte Salpetersäure zieht das citronensaure Aethyloxyd mit Hinterlassung des Jods aus. Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure lösen das citronensaure Aethyloxyd auf, und Wasser schlägt es daraus wieder unverändert nieder. Mit Beihülfe von Wärme wird es zersetzt. Aus der Lösung in Schwefelsäure, welche roth ist, fängt bei  $+70^{\circ}$  Alkohol und Aethyloxyd an wegzugehen, worauf eine zähe, durchscheinende, rothe, in Wasser lösliche Masse zurückbleibt. Salpetersäure bildet damit nach langem Kochen Oxalsäure, und die kaum gelbliche Flüssigkeit wird beim Sättigen mit Ammoniak roth.

Chlorwasserstoffsäure entwickelt beim Kochen Aethylchlorür und ein wenig Alkohol. Der Rückstand enthält keine Spur von Citronensäure-Aether mehr. Kalium entwickelt einen Augenblick daraus Gas, und wirkt nachher nicht mehr darauf.

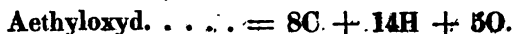
Das citronensaure Aethyloxyd wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	51,05	8	51,00
Wasserstoff . . . .	7,29	14	7,29
Sauerstoff . . . . .	41,66	5	41,71

Er besteht also aus:



1 Atom citronensaures



Atomgewicht = 1198,853. Anderen Sättigungscapacitäten der Citronensäure, z. B.  $C^6 H^6 O^6$ , entsprechende Verbindungen dieser Säure mit Aethyloxyd konnten nicht hervorgebracht werden.

Guerin-Vary\*) hat den sogenannten Weinsäure-Aether untersucht und gefunden, dass dieser nicht existirt, sondern dass sowohl Weinsäure wie Traubensäure sogenannte Aethersäuren hervorbringen, die aus einem Atom neutralen weinsäuren Aethyloxyd und 1 Atom wasserhaltiger Säure bestehen, worin der Wassergehalt gegen andere Basen zu eigenthümlichen Salzen vertauscht wird. Diese Verbindungen werden erhalten, wenn man die erwähnten Säuren bei  $+100^\circ$  trocknet und in wasserfreiem Alkohol bei  $+60$  bis  $+70^\circ$  auflöst. Die Bildung geht auch ohne Temperaturerhöhung vor sich, wenn sie nur hinreichend

Weinsäure  
und Trauben-  
säure mit  
Aether.

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 55.

lange mit einander stehen gelassen werden. Die Flüssigkeit wird mit wenig Wasser vermischt, der Alkohol daraus abgedunstet und der Rückstand in eine Evaporations - Glocke über Schwefelsäure gestellt, worauf die neue Verbindung in Krystallen anschießt, welche schiefe, rhombische Prismen bilden. Sie sind geruchlos, schmecken süßlich säuer; sind entzündbar und brennen mit blauer Flamme. Sie schmelzen bei  $+90^{\circ}$  zu einem Syrup, beginnen bei  $+140^{\circ}$  zersetzt zu werden und liefern bei  $+160^{\circ}$  Alkohol, Essigäther, Kohlensäure, Wasser, Kohlenwasserstoff. An der Luft werden sie feucht, lösen sich leicht in Alkohol, aber nicht in Aether. Die Lösung in Wasser wird, wenn sie sehr verdünnt ist, zersetzt, beim Kochen vollkommen in Weinsäure und Alkohol. Die saure Verbindung der Traubensäure gleicht der vorhergehenden vollkommen, selbst in ihrer Krystallform, aber sie enthält 1 Atom Wasser mehr, als die vorhergehende, so dass in 1 Atom traubensaurem Aethyloxyd 1 Atom Traubensäure und 2 Atome Wasser enthalten sind, also derselbe Wassergehalt, welchen die krystallisirte Säure enthält. Guerin-Vary hat verschiedene Salze beschrieben, welche von diesen sauren Körpern hervorgebracht werden, in Betreff welcher ich auf die Abhandlung verweise. Biot\*) hat einige Versuche über das Verhalten dieser Aetherarten zum polarisirten Licht angestellt.

Oenanth-  
säure-Aether.

Liebig und Pelouze\*\*) haben eine neue Aetherart, die im Wein enthalten ist, beschrieben. Sie haben dieselbe Ether *énantique*, Weinblumen-

\*) Journ. de Ch. Med. 2de Serie, II, 451.

\*\*) Ann. der Pharmacie XIX; 241.

äther, genannt, in der anfänglichen Vermuthung, dass sie die Ursache von dem sei, was man Bouquet beim Wein nennt. Aber sie fanden darauf, dass sie eigentlich die Ursache von dem Geruch ist, welcher bewirkt, dass man an einer leeren Bouteille erkennen kann, dass Wein darin gewesen ist. Sie ist nur in geringer Menge in dem Wein enthalten, welcher nicht mehr als  $\frac{1}{1000}$  seines Gewichts davon liefert. Bei der Destillation der Weinhefen in den Weinländern wird sie gegen das Ende der Destillation in Gestalt einer Art von Fuselöl erhalten. Diese Aetherart hat folgende Eigenschaften: Sie ist eine dünnflüssige, farblose Flüssigkeit von starkem, in der Nähe betäubend wirkenden Weingeruch und einem scharfen, unangenehmen Geschmack. Specif. Gewicht = 0,862. Sie kocht bei  $+ 225^{\circ}$  und  $230^{\circ}$ . In Gasform hat sie ein spec. Gew. = 10,508. Wird sie mit Wasser destillirt, so gehen mit jedem Pfund Wasser ungefähr 6 Grammen dieser Aetherart über. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol und Aether. Kohlensaure Alkalien wirken nicht auf ihre Zusammensetzung; von kochendem Kalihydrat wird sie aber zersetzt, es geht Alkohol weg, und das Kali hat eine bisher unbekannte Säure aufgenommen, die Liebig und Pelouze Acide énantique, Weinblumensäure, nennen. Diese Säure kann mit Schwefelsäure aus dem Kalisalz abgeschieden werden, indem sie dann in Gestalt eines Oels auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt; sie ist farblos, geruchlos und geschmacklos. Bei  $+ 13^{\circ},2$  ist sie weiss, butterartig, darüber ist sie aber völlig flüssig. Sie röthet Lackmuspapier, ist unlöslich in Wasser, leicht

Oenanth-  
säure.



Essigsäure, brennbare Gasarten und Kohle liefern. Diese krystallisirte Aetherart ist etwas in kaltem Wasser löslich, viel mehr aber in kochendem, woraus sie beim Erkalten wieder in 4seitigen Prismen mit rhombischer Basis auskrystallisiren. Das specif. Gew. dieser Krystalle ist = 1,32 bei + 20°. 100 Theile Wasser lösen 2,27 Theile bei + 15° auf. Sie schmelzen bei + 158°, erstarren aber erst bei + 122° wieder. Im Uebrigen verhalten sie sich ganz so, wie die aus Alkohol angeschossenen Krystalle. Malaguti scheint sie damit für identisch zu halten. Da dieser Chemiker aber gefunden hat, dass die Schleimsäure 2 isomerische Modificationen bildet, von denen die eine durch Lösung in Alkohol hervorgebracht wird, so wäre es wohl möglich, dass aus Alkohol angeschossene Krystalle diese Modification der Säure mit Aethyloxyd verbunden enthalten und die aus kochendem Wasser angeschossenen Krystalle die gewöhnliche Schleimsäure. Der Unterschied von 1,17 und 1,32 spec. Gewicht ist zu gross, um anders als durch eine wesentliche innere Verschiedenheit erklärt werden zu können. 1000 Theile Alkohol von 0,814 lösen bei + 15° nicht mehr als 6,4 Theile dieser Aetherart auf. In kochendem Alkohol aber ist sie leicht löslich; in Aether unlöslich. Ihre Auflösung in Wasser wird durch die Hydrate der Basen zersetzt, wobei Alkohol gebildet wird und schleimsaure Salze entstehen. Trocknes Ammoniakgas wirkt erst bei + 170° darauf; dabei bildet sich Alkohol, kohlen-saures Ammoniak und ein gelbes, aromatisches, flüchtiges Oel, aber kein Gas. Chlor, über die geschmolzene Aetherart geleitet, scheint nicht absorbirt zu wer-

Löwig\*) hat Schwefelaethyl hervorgebracht, welches er, von anderen Ansichten über die Zusammensetzung des Aethers ausgehend, Hydrothionäther nennt. Es ist bekanntlich schon vorher von Döbereiner durch Destillation von Chlorwasserstoffsäure, Alkohol und Schwefeleisen, und nachherige Abscheidung aus dem übergegangenen Alkohol durch Wasser dargestellt worden. Löwig erhielt es durch Destillation von Schwefelkalium mit oxalsaurem oder schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali (weinschwefelsaurem Kali). Hierbei wird das Kalium auf Kosten des Aethyloxyds oxydirt, und es tritt dafür seinen Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs ab. Bei diesem Versuch aber muss alle Feuchtigkeit entfernt gehalten werden, weil diese Schwefelwasserstoff hervorbringt. Das Schwefelaethyl besitzt nach Löwig folgende Eigenschaften: Es ist eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit, riecht durchdringend, unangenehm nach *Asa foetida*, und gleichzeitig ätherartig, schmeckt süsslich, und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Wasser löst wenig davon auf, nimmt aber Geruch und Geschmack davon an. Mischt sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. Verändert sich bei Berührung mit Luft nicht, kann entzündet werden, und brennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Durch Kalihydrat wird es schwer zersetzt, aber es entsteht dabei Schwefelkalium und Alkohol.

Schwefel-  
aethyl.

Löwig hat durch Destillation von Selenkalium mit schwefelsaurem Aethyloxydkali ebenfalls Selenäethyl erhalten, welches dem Schwefelaethyl ähn-

\*) Poggend. Annalen. XXXVII, 550.

lich ist, aber viel Selen absetzt, wenn es angezündet und verbrannt wird.

Formyl-  
superjodid  
(Jodoform).

Mohr\*) hat folgende leichte Bereitungs-  
methode des Formylsuperjodids angegeben. Man  
mischt in einem Glaskolben 1 Drachme Jod, 50  
Gran kohlen-saures Kali,  $\frac{1}{2}$  Drachme 80procentigen  
Alkohol und 3 Drachmen Wasser, und erhitzt,  
bis das Gemisch farblos wird. Davon werden 6 $\frac{1}{2}$   
Gran Formylsuperjodid erhalten, die beim Erkal-  
ten in blättrigen Krystallen daraus anschliessen.

Xanthogen-  
säure.

Couërbe\*\*) hat eine Arbeit über die Xantho-  
gensäure, Weinkohlensulfid (Jahresb. 1836 S. 377,  
und 1837 S. 302), herausgegeben, welche, wenn sie  
die Form einer Bestätigung von Zeise's vortreff-  
lich ausgeführten Versuchen über diesen Gegen-  
stand erhalten hätte, eine Arbeit von grossem  
Verdienst gewesen wäre; mit der Form aber, die  
sie nun erhalten hat, gehört sie zu den unerklär-  
lichen Versuchen, mit den Entdeckungen anderer  
einige Wochen lang zu glänzen, was in Paris bis-  
weilen auch nicht von Chemikern verschmähet  
wird, die diesen falschen Weg zum Ruhme nicht  
bedürfen, und welche hoffen, auf die Unkunde  
der fremden Sprache die Schuld des misglückten  
Versuchs schieben und jedenfalls die Ehre sich  
zurechnen zu können, selbst etwas entdeckt zu  
haben, von dem man nicht gewusst hätte, dass  
es bereits entdeckt sei. Das gewöhnliche Resul-  
tat derartiger Versuche ist, dass nach einigen  
Jahren Jedermann weiss, dass die Entdeckung  
usurpirt war, Jedermann hat dann den kleinen

\*) Annal. der Pharm. XIX, 12.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 225.

Ruhm vergessen, den die Usurpation geschaffen hatte, aber der Usurpationsversuch selbst wird nicht vergessen.

Couërbe hat nämlich seine Arbeit so gestellt, dass er mit den neuen Resultaten, die er, gleich wie Zeise selbst, aus Versuchen hergeleitet hat, des letzteren erste Angaben über die Zusammensetzung (Jahresb. 1824, S. 80, und 1827, S. 108) widerlegt. Dieses Verfahren muss um so mehr verwundern, da ich Gelegenheit hatte, fast ein Jahr vor der Publication von Couërbe's Arbeit mich mit diesem nicht ungeschickten Chemiker über die Resultate von Zeise's späterer Arbeit mündlich zu unterhalten. Couërbe hat aus seinen Analysen dieselben Resultate erhalten, wie Zeise. Nur in einem Fall weichen sie ab: nämlich in der Analyse des sogenannten xanthogen-säuren Bleioxyds, von dem er, zufolge einer unrichtig angestellten Analyse, annehmen zu müssen glaubt, dass es aus  $\text{Pb} + 2\text{C} + \text{C}^4\text{H}^6$  bestehe; so dass es also nicht 1 Atom Aethyloxyd enthalten würde, sondern 1 Atom von dem Kohlenwasserstoff, von welchem Dumas und Boullay annehmen, dass es in Verbindung mit 1 Atom Wasser das Aethyloxyd oder den Aether bilde. Aber dieses ist von Liebig und Pelouze\*) genauer untersucht worden, und diese haben die Fehlerhaftigkeit von Couërbe's Angabe und den Fehler selbst nachgewiesen.

Guerin-Vary\*\*) hat Verbindungen der Weinsäure und Traubensäure mit Methyloxyd hervor- *Produkte der trocknen Destillation.*

\*) Ann. der Pharmacie XIX, 260.

\*\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 55.

Saures, wein-  
saures und  
traubensau-  
res Methyl-  
oxyd.

gebracht, welche den bereits S. 323 erwähnten Verbindungen dieser Säuren mit Aethyloxyd entsprechen. Sie werden auf dieselbe Weise aus dem Holzalkohol hervorgebracht, wie die letztgenannten aus Weinalkohol. Sie bestehen aus 1 Atom wasserhaltiger Säure und 1 Atom der neutralen Verbindung der Säure mit Methyl- oxyd. Die Traubensäure enthält 2 Atome Wasser, eben so in ihrer Aethyloxyd-Verbindung. Sie schiessen in Krystallen an, werden leicht von Wasser und beiden Alkoholarten aufgelöst, aber schwer von Aether. Mit Basen bilden sie eigenthümliche Doppelsalze, von denen Guerin-Vary einige beschrieben hat, in Betreff welcher ich auf die Abhandlung verweise.

Schleimsau-  
res Methyl-  
oxyd.

Malaguti \*) hat gezeigt, dass schleimsaures Methyl- oxyd auf dieselbe Weise hervorgebracht werden kann, wie das Aethyloxydsalz, wenn man Holzalkohol statt Weinalkohol anwendet. Die Verbindung krystallisirt. In kochendem Wasser wird sie leichter, als in kochendem Alkohol aufgelöst, aber aus beiden krystallisirt sie beim Erkalten. Die Krystalle zeigen, je nachdem sie aus Alkohol oder Wasser angeschossen sind, dieselben Verschiedenheiten, wie bei den Aethyloxydverbindungen. Sie bestehen aus 1 Atom Methyl- oxyd und 1 Atom wasserhaltiger Schleimsäure.

Holzspiritus.

Kane \*\*) hat Untersuchungen über den Holzspiritus angestellt. Es glückte ihm nicht, ihn durch Destillation mit Kalkerdehyd- rat frei von dem beigemischten Brenzöl zu erhalten. Würde der con-

\*) Journ. de Ch. Med. 2de Serie, II, 622.

\*\*) Annal. der Pharmacie, XIX, 164.

centrirte Holzspiritus aber mit geschmolzenem Chlorcalcium gesättigt, und diese concentrirte Lösung im Wasserbade destillirt, so lange bei dieser Temperatur noch Holzspiritus überging, so erhielt er Holzspiritus mit dem ganzen Oelgehalt überdestillirt, und in der Retorte blieb eine chemische Verbindung von Chlorcalcium mit Holzspiritus zurück, die mit eben so viel Wasser, als Holzspiritus angewandt worden war, gemischt und im Wasserbade destillirt wurde. Das Wasser macht den Holzspiritus frei, welcher überdestillirt und darauf durch mehrmals wiederholte Destillation über ungelöschten Kalk von Wasser befreit wird. Diese Verbindung mit Chlorcalcium schiesst in breiten, sechsseitigen Tafeln an, die an der Luft den Holzspiritus gegen Wasser vertauschen; sie enthalten 53,565 Procent Holzspiritus oder 4 Atome auf 1 Atom Chlorcalcium. Kane hat den Holzspiritus so zusammengesetzt gefunden, wie Dumas und Peligot angeben. Auch fand er dessen specif. Gew. in Gasform eben so, wie sie. Mit gleichem Resultat wie sie hat er das Methyloxyd (den Holzäther) analysirt.

Holzäther.

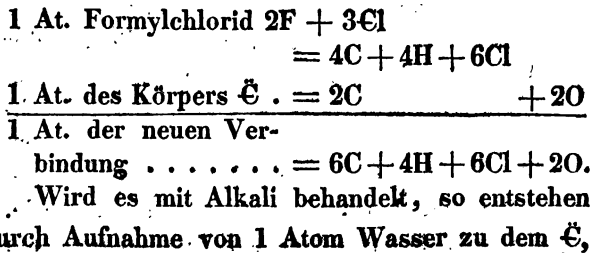
Kane hat ferner das Verhalten des Holzspiritus zu Chlor untersucht. Dieses führt darum so grosse Schwierigkeiten mit sich, weil das Chlorgas den Holzspiritus so leicht entzündet, wobei kleine Explosionen entstehen; inzwischen glückte der Versuch, wenn der Holzspiritus in einem grösseren Glasballon, welcher mit einem undurchsichtigen Ueberzug gut umgeben war, eingeschlossen, das Chlorgas in verdünntem Zustand eingeleitet und im Dunkeln darauf einwirken gelassen wurde. Gegen das Ende bedarf es der Erwärmung, um

Holzspiritus  
mit Chlor.

die Zersetzung der ganzen Quantität Holzspiritus zu vollenden. Dabei wurde eine saure wässrige und eine schwerere ölarartige Flüssigkeit erhalten. Die letztere wurde durch Umdestillirung mit Wasser gereinigt, wobei das Wasser ein wenig Chlorwasserstoffsäure aufnahm, und eine dickere Masse in der Flüssigkeit der Retorte zurückblieb. Das so gereinigte Product wurde mit Chlorcalcium entwässert. Im Uebrigen wurde es keiner der Reinigungsproben unterworfen, welche für das Chloral gewöhnlich sind, sondern es wurde in diesem Zustand analysirt, und gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	21,94	6	22,80
Wasserstoff . . . .	1,34	4	1,24
Chlor . . . . .	66,00	6	66,17
Sauerstoff . . . . .	10,72	2	9,89.

Kane ist jedoch der Meinung, dass dieses Resultat einer weiteren Bestätigung bedürfe. Es stimmt mit der Zusammensetzung des Chlorals in so fern überein, als dieses aus 1 Atom Formylsuperchlorid und 1 Atom  $\ddot{C}$  besteht. Dieser nun analysirte Körper enthält in dem Chloride dieselbe Anzahl von Chloratomen mit der doppelten Anzahl von Atomen des Radicals verbunden, auf folgende Weise:

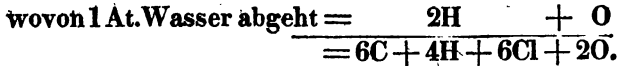
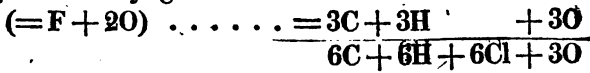


allem Anscheine nach, ein ameisensaures Salz und eine Chlorverbindung, die wohl etwas dem Formylchlorid ähnlich ist, die aber anders riecht, und vielleicht eine Verbindung von 2 Atomen Formyl mit 3 Doppelatomen Chlor ist. Kane stellt sich jedoch das Verhalten dabei anders vor, und diese Vorstellung ist auch sehr möglich, wiewohl sie mir wenig wahrscheinlich erscheint, weil sie keine einfache Ansicht über die Zusammensetzung der zersetzten Flüssigkeit zulässt, nämlich dass sie gebildet werde aus:

### 1½ At. Formylsuperchlorür



### 1½ At. Formyliger Säure



**Die Producte der Destillation des Holzspiritus mit Schwefelsäure und Braunstein sind ebenfalls von Kane untersucht worden. Die Wirkung derselben auf einander ist äusserst heftig. Sie glückte am besten auf folgende Weise:**

2 Unzen Holzspiritus werden in einer geräumigen Retorte auf 2 Unzen Braunsteinpulver gegossen, und darauf 3 Unzen Schwefelsäure, die vorher mit 3 Unzen Wasser verdünnt und erkalteten gelassen worden sind, zugesetzt. Die Retorte wird mit einer tubulirten Vorlage versehen und im Wasserbade einer gelinden Wärme ausgesetzt, bis die Masse zu schäumen anfängt; dann wird das Feuer weggenommen und die Masse so lange sich selbst überlassen, als sie zu destilliren fortfährt. Darauf wird sie im Wasserbade wieder

**Holzspiritus  
mit Schwefelsäure und  
Braunstein.**



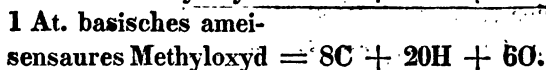
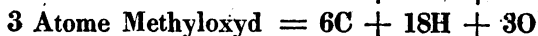
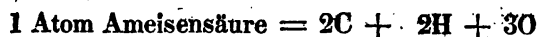
so erhitzt, dass das Wasser darin zum Kochen kommt; wenn nichts mehr übergeht, wird die Operation unterbrochen, eine andere Vorlage vorgelegt und die Destillation im Sandbade fortgesetzt, wobei sie dann viel Ameisensäure liefert. Das zuerst Uebergegangene ist ein Gemisch von mehreren Flüssigkeiten von verschiedener Flüchtigkeit. Es wird, mit einem Thermometer in der Retortenkugel, umdestillirt. Wenn der Siedepunkt  $+ 60$  geworden ist, wird die Vorlage gewechselt. Das nun Uebergegangene besteht aus Aldehyd und einer bisher unbekannten Flüssigkeit, welche Kane *Formal* genannt hat aus dem Grunde, weil sie mit dem Acetal analog zusammengesetzt ist. Das, was dann übergeht, besteht aus Holzspiritus und einer anderen neuen Flüssigkeit.

**Formal.**

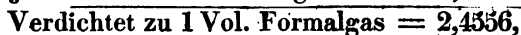
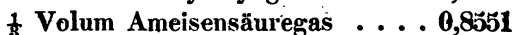
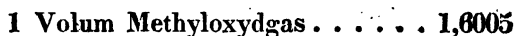
Das Formal hat folgende Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von angenehmem, durchdringendem Geruch, kocht bei  $+ 38^{\circ}$ , sein Gas hat ein specif. Gewicht = 2,408. Es lässt sich mit Wasser und beiderlei Arten von Alkohol in allen Verhältnissen mischen, und scheidet sich daraus, wie wohl nicht ganz vollständig, durch Chlorcalcium wieder ab. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	45,83	8	45,77
Wasserstoff . . . .	9,28	20	9,34
Sauerstoff . . . . .	44,90	6	44,89.

Das heisst, es besteht aus 1 Atom Ameisensäure und 3 Atomen Methyloxyd, weil



In Gasform besteht es aus:



was nicht viel von dem gefundenen specif. Gewicht abweicht. Man kann auch sagen, dass 3 Volumen Methyloxydgas und 1 Volum Ameisensäuregas von 4 Volumen zu 3 verdichtet seien. Kane stellt sich jedoch noch eine andere Art vor, seine Zusammensetzung zu betrachten, nämlich als unterformyligsaures Methyloxyd mit chemisch gebundenem Wasser =  $\text{C}^2\text{H}^2\text{O} + \text{C}^2\text{H}^4\text{O} + \text{H}$ . Diese Formel enthält genau die Hälfte der vorhin angegebenen Atomzahlen; aber sie hat das gegen sich, dass weder von Aethyloxyd noch von Methyloxyd eine neutrale Verbindung bekannt geworden ist, die Wasser enthält.

Die Flüssigkeit, welche darauf übergang und Holzspiritus enthielt, enthielt zugleich eine andere Flüssigkeit, welche in Betreff ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem von Liebig beschriebenen Holzspiritus (Jahresb. 1834, S. 327) übereinstimmte, welcher nämlich aus  $\text{C}^4\text{H}^{10} + 2\text{O}$  bestand. Kane fand ihr specif. Gew. in Gasform = 1,824, welches sich auf keine Weise mit dieser Zusammensetzung reimt. Er hat nicht angegeben, wie dieser Körper von dem Holzspiritus isolirt worden sei. Mir will es scheinen, dass es ein Gemisch von Holzspiritus und essigsaurem

Methyloxyd gewesen ist, welches auf dem Grund, dass dieses flüchtiger ist als der Holzspiritus, bei der versuchten Bestimmung seines specif. Gewichts in Gasform, ein Gemisch hinterliess, welches gegen das Ende eine grössere Menge von Holzspiritus enthielt, als die Glaskugel zugeblasen wurde, wonach die Abweichung des specif. Gewichts leicht begriffen wird.

Eine flüchtige Flüssigkeit ist von Scanlan\*) beschrieben worden, die nach einer Analyse von Kane als ein Gemisch von Aldehyd, mit der vorgehenden eigenthümlichen Art von Holzspiritus und von ein wenig Formal erkannt wurde.

Brandöl im  
Holzspiritus.

Das flüchtige Oel, welches den Holzalkohol verunreinigt, ist von Kane weiter untersucht worden. Von dem Holzspiritus, welcher mit Chlorcalcium destillirt bei  $+100^{\circ}$  übergeht, wird es abgeschieden, wenn man das Destillat mit Wasser mischt. Es ist im reinen Zustand farblos, wird an der Luft aber leicht gelb und verharzt. Im farblosen Zustand besteht es aus 83,78 Kohlenstoff, 10,79 Wasserstoff und 5,73 Sauerstoff =  $C^{20}H^{30}O$ . Das gelb gewordene hatte dazu  $\frac{1}{2}$  Atom Sauerstoff aufgenommen. Bei dieser Gelegenheit ist es doch sehr wahrscheinlich, dass das untersuchte Oel essigsäures Methyloxyd enthalten hatte, welches sich auf eine, von denen, welche über Holzspiritus geschrieben haben, ganz übersehene Weise in alle Producte einmischt, und welches bei der Bereitung des Holzspiritus im Anfange wirklich den grössten Theil der flüch-

\*) Journ. für pract. Chemie, VII, 94.

tigen Producte ausmacht, aber durch Rectificationen über Kalkerdehydrat allmählig vollkommnn in Holzspiritus verwandelt wird.

Liebig und Pelouze\*) haben angegeben, dass Aceton (Essigspiritus) am leichtesten in Menge erhalten werde, wenn man concentrirte Essigsäure dampfförmig durch einen mit Kohlen gefüllten Flintenlauf, der kirschroth aber nicht darüber glühend gehalten wird, leitet. Essigspiritus.

Hess\*\*) hat seine Versuche über die Brandöle (Jahresbericht 1837.) fortgesetzt, und ist dabei zu dem sehr merkwürdigen Resultat gekommen, dass sie alle gleiche procentische Zusammensetzung haben, ganz so, wie das ölbildende Gas, was nicht bloss für ungleiche Grade von Flüchtigkeit gilt, sondern auch für den Fall von Ungleichheit in den Eigenschaften, dass einige nicht durch Schwefelsäure verändert, während andere durch die Säure geschwärzt und dadurch verharzt werden. Die ersteren werden im Anfange der Destillation gebildet, die letzteren mehr gegen das Ende. Hess, welcher anfänglich glaubte, dass Eupion eins von diesen Oelen sei, und welcher zwischen diesem und dem Petroleum eine grosse Aehnlichkeit zu finden glaubte, wurde dadurch auf die Vermuthung geleitet, dass Eupion nichts anderes, als künstliches Petroleum sei. Dieses hat zu einer, nicht ohne eine gewisse Bitterkeit geführten Auswechselung von Meinungen zwischen Hess und Reichenbach Veranlassung gegeben, welche damit beschlossen wurde, dass Hess fand, Brandöle.

\*) Annal. der Pharmacie, XIX, 286.

\*\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 378.

dass Reichenbach's Eupion sich nicht unter den Producten der trocknen Destillation befinde, sondern durch die zersetzende Einwirkung der Schwefelsäure auf gewisse dieser Oele hervor gebracht werde. Dabei wird immer schweflige Säure entwickelt, und das Oel, worauf die Schwefelsäure keine Wirkung mehr ausübt, hat Hess zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff. . . .	83,57	5	83,617
Wasserstoff . . .	16,41	12	16,383
	<u>99,98.</u>		

Acide naphthalique.

Laurent\*) hat einen sauren Körper beschrieben, welcher durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Naphthalinchlorid erhalten wird. Er nennt ihn Acide naphthalique. Diesen Namen kann er nicht behalten, weil Naphthalin nicht sein Radical ist, auch kann er nicht so abgeleitet werden, wie z. B. Korksäure, weil die Säure nicht aus Naphthalin durch Salpetersäure hervorgebracht wird, sondern aus dessen festem Chlorid. Im vorigen Jahresberichte S. 348 erwähnte ich verschiedene Producte der Zerstörung des Naphthalins durch Salzbilder und Salpetersäure, die ebenfalls von Laurent entdeckt sind, und für welche er Benennungen gegeben hat, die sich auf seine Ansichten über ihre Zusammensetzung gründeten. Im Ganzen sind diese Körper Radicale von Kohlenstoff und Wasserstoff, entstanden durch Abziehung von Wasserstoffatomen vom Naphthalin. Ist das Atom des Naphthalins, wie es nach dem Verhältnisse, in welchem es sich mit Chlor zu Chlorür

\*) Ann. de Ch. et de Phys., LXI, 113.

und Chlorid verbindet, wahrscheinlich ist,  $C^{10}H^8$ , so werden die von Laurent dargestellten neuen Radicale  $C^{10}H^7$ ,  $C^{10}H^6$ ,  $C^{10}H^4$ ,  $C^{10}H^2$ , u.s.w. Für diese kann eine Nomenclatur gebildet werden, die sich auf ihre Zusammensetzungs-Proportionen gründet, wenn man sich der griechischen Zahlenworte für die Atomzahlen bedient, auf die Weise, dass man erst die des Kohlenstoffs und dann die des Wasserstoffs nennt, und dann die für die Radicale gebräuchliche Endigung *yl* anhängt, z. B. Decaheptyl, Decahexyl, Decatetryl, Decadyl u.s.w. \*) Der Deutlichkeit wegen will ich hier eine Vergleichung zwischen Laurent's Namen und Zusammensetzungs-Ansichten und diesen neueren Namen aufstellen, welche allerdings nicht wohlklingend, aber klar fasslich sind:

---

\*) Desselben Princip kann man sich bei der Aufstellung von Formeln bedienen, wo die Anzahl der einfachen Atome des organischen Atoms jetzt gewöhnlich als bekannt vorausgesetzt werden müssen, wenn man neben dem Anfangsbuchstaben zur Linken die Anzahl von Atomen des Kohlenstoffs zu oberst und die des Wasserstoffs zu unterst setzt. Die des Stickstoffs, wenn dieser vorhanden ist, kämen dazwischen zu stehen, und die des Sauerstoffs werden, wie gewöhnlich, mit Punkten angedeutet, z. B.  $K_4\overset{4}{T} =$  weinsaures Kali,  $_{10}Ae\overset{4}{S} + H\overset{2}{S} =$  Weinschwefelsäure,  $\overset{2}{M}$  Formylsaures Methyloxyd.

Hydrochlorate de Chloronafalase =  $C^{20}H^{14}Cl + HCl = \text{Naphthalinchlorür} = C^{10}H^8 + Cl.$

Hydrochlorate de Chloronafalase =  $C^{20}H^{10}Cl^2 + 2HCl = \text{Naphthalinchlorid} = C^{10}H^8 + 2Cl.$

Chloronafalase . . . . . =  $C^{20}H^{14}Cl$  ist wahrscheinlich keine bestimmte Verbindung, weil die Formel zu sehr von der Analyse abweicht.

Chloronafalase . . . . . =  $C^{20}H^{12}Cl^2$  = Dekahexylchlorür =  $C^{10}H^6 + Cl.$

Perchloronafalase . . . . . =  $C^{20}H^{12}Cl^4 + 16Cl$  = Dekahexylsuperchlorid =  $C^{10}H^6 + 5Cl.$

44

Chloronafalase . . . . . =  $C^{20}H^8 Cl^8$  = Dekaterylchlorid =  $C^{10}H^4 + 2Cl.$

Nitronafalase . . . . . =  $C^{20}H^{14}O + N$  = Salpetrigsaures Dekahexyloxydul =  $Cl^{10}H^7O + N$

Oxide de Nafalase . . . . . =  $C^{20}H^{14}O$  = Dekahexyloxydul =  $Cl^{10}H^7 + O$

Nitronafalase . . . . . =  $C^{10}H^8O + N$  = Salpetrigsaures Dekahexyloxyd =  $C^{10}H^6O + N.$

Nach dieser Exposition von Ansichten und Benennungsweisen komme ich auf Laurent's fortgesetzter Arbeit über Acide naphthalique wieder zurück, welche Säure wir auf den Grund des nun angeführten Nomenclaturprincips *Dekatetrylsäure* nennen müssen.

Sie wird auf folgende Weise erhalten: 1 Theil festes Naphthalinchlorid wird in einer Retorte mit der 4 bis 5fachen Gewichtsmenge Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke übergossen, zum Kochen erhitzt, und dieses Kochen 12 bis 16 Stunden lang, oder so lange unterhalten, als man Bildung rother Dämpfe bemerkt. Dann wird der Rückstand im Wasserbade zur Trockne verdunstet, wobei eine gelbliche krystallinische Masse zurückbleibt. Diese behandelt man mit kochendem Wasser, wovon sie aufgelöst wird, mit Zurücklassung einer braunen Substanz und vielleicht einer kleinen Portion unzersetzten Chlorids. Die siedend filtrirte Flüssigkeit setzt die Säure beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättern ab. Durch Verdunstung der Mutterlauge erhält man noch mehr davon. Die Farbe der Krystalle zieht sich gewöhnlich in's Rothe, sie lassen sich aber durch Sublimation oder wiederholte Umkrystallisirung leicht reinigen. Die sublimirte Säure gleicht im Ansehen vollkommen der Benzoësäure. Sie bildet lange, feine, weisse, 4seitige Prismen; ist geruchlos, schmeckt schwach, aber nicht unangenehm. Sie schmilzt bei  $+105^{\circ}$ , und erstarrt dann wieder zu einer faserigen, krystallinischen Masse. Sie kann entzündet werden, und brennt mit leuchtender, rusender Flamme. An der Luft verändert sie sich nicht. Sie röthet feuchtes Lackmuspapier, ist schwerlös-



lich in kaltem Wasser, aber bedeutend leichtlöslicher in kochendem. Die sublimirte Säure ist wasserfrei. Die aus Wasser angeschossene Säure enthält 1 Atom chemisch gebundenen Wassers. Nach Laurent's Analyse besteht sie aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff. . . .	64,70	10	64,26
Wasserstoff . . . .	2,38	4	2,10
Sauerstoff . . . .	32,92	4	33,64

=  $C^{10}H^4 + 4O$ . Atomgewicht = 1189,31. Mit Basen bildet sie im Allgemeinen eigenthümliche Salze. Die mit den Alkalien sind leicht löslich in Wasser und auch in Alkohol löslich. Die mit alkalischen Erden sind schwerlöslich. Diese Salze werden bei der trocknen Destillation mit Bewegungen zersetzt und geben dabei ein krystallinisches, noch nicht untersuchtes Sublimat. Werden ihre warmen Lösungen mit einer stärkeren Säure vermischt, so krystallisirt daraus beim Erkalten die Dekatetrylsäure aus; aus den unlöslichen Salzen wird sie beim Erhitzen mit einem Tropfen Schwefelsäure sublimirt.

Von diesen Salzen werde ich hier nur ein saures Ammoniak Salz anführen, aus dem Grunde, weil dessen Zusammensetzung ungewöhnlich ist, und weil es bei der trocknen Destillation Veranlassung zur Bildung eines Körpers gibt, welcher zu der Klasse der Amide gehört.

Dieses Salz wird durch Sättigung der Säure mit Ammoniak und Verdunstung erhalten, wobei es sauer wird, und in schönen, rhomboidalen Prismen anschießt. Es besteht aus 4 Atomen Säure, 3 Doppelatomen Ammoniumoxyd und 1 Atom Wasser, und kann als eine Verbindung von 1 Atom

zweifach-dekatetrylsaurem Ammoniumoxyd mit Krystallwasser, und 2 Atomen neutralen Ammoniumoxydsalz betrachtet werden.

Bei der trocknen Destillation gibt es ein Sublimat in farblosen Krystallblättchen, die weder Geruch noch Geschmack besitzen, leicht schmelzen, und wieder zu einer faserigen Masse erstarren. Es sublimirt unverändert. Von kaltem Wasser wird es wenig aufgelöst, etwas mehr von kochendem, woraus es in Krystallblättchen wieder abgesetzt wird. Es ist löslich in Alkohol. Chlor wirkt nicht darauf und eben so wenig verdünnte Säuren. Concentrirte Schwefelsäure und Kalihydrat in Alkohol verwandeln es aber in Dekatetrylsäure und Ammoniak. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff. . . .	64,63	20	64,55
Wasserstoff . . . .	2,77	10	2,64
Stickstoff . . . . .	8,90	2	7,47
Sauerstoff . . . . .	23,70	6	25,35.

Laurent gibt dafür die Formel =  $C^{10}H^4O^2 + NH$ , und glaubt darin eine Bestätigung der neuen Klasse von Körpern erhalten zu haben, welche eine Verbindung von gleichen Atomen Wasserstoff und Stickstoff (Jahresb. 1837, S. 348) enthalten, welche Verbindung er *Imid* nennt, woraus er für diesen Körper den Namen *Naphtalimid* herleitet. Inzwischen ist diese Ansicht vollkommen willkürlich. Mit eben so grosser, wenn nicht noch grösserer Wahrscheinlichkeit kann derselbe Amid enthalten und der Wasserstoff-Verlust auf Kosten des Radicals, nicht aber auf das Amid gefallen sein. Kann die Analyse durch die Berechnung, welche  $1\frac{1}{2}$  Procent Stickstoff weniger vor-

aussetzt, als die Analyse gegeben hat, als bestätigt angesehen werden, so kann man die Verbindung auch durch  $\text{NH}^2 + 2\text{C}^{10}\text{H}^2\text{O}^3$  ausdrücken, und sie kann *Dekadyloxydamid*, von *δυο* und *ολη* zusammengezogen, genannt werden. Aus dem sauren Ammoniakaaize entsteht sie durch Abzug von 1 Atom Ammoniak und 8 Atomen Wasser, wobei 2 Atome Dekadyloxydamid gebildet werden. Das sogenannte Benzimid, dessen in dem vorhergehenden Jahresberichte erwähnt, und als  $\text{NH} + \text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^2$  betrachtet wurde, kann aller Wahrscheinlichkeit nach auf gleiche Weise durch  $\text{NH}^2 + 2\text{C}^{14}\text{H}^9\text{O}^2$  repräsentirt werden; aber auch bei dieser Analyse weicht der Stickstoff von der Rechnung um etwa 1 Procent ab. Uebrigens können sowohl der hier analysirte Körper, wie das Benzimid, als Oxyde zusammengesetzter Radicale betrachtet werden. Sie sind durch Kunst hervorgebrachte Körper derselben Art, wie die im Pflanzenreiche gebildeten Asparagin, Thein, Caffein, Amygdalin, u. s. w.

Acides chlorophénisique und chlorophénèsique.

Laurent\*) hat noch zwei andere saure Körper entdeckt, die er Acide chlorophénisique und A. chlorophénèsique nennt, Namen, die sich auf dasselbe unanwendbare Nomenclatur-Princip gründen, und die er nach denselben wenig klaren Ansichten untersuchte, die seine Arbeit über die Zersetzungsproducte des Naphthalins auszeichnen. Laurent destillirte Steinkohlenthëer, und beendigte die Destillation, als die Masse in der Retorte zähe zu werden anfang. Dabei ging ein gelbliches Oel über. Dieses ist der Gegenstand der Unter-

\*) Ann. de Ch. de Phys. LXII, 23.

suchung. Es wurde 12 Stunden lang Chlorgas durchgeleitet, und darauf bis  $-10^{\circ}$  abgekühlt, wobei das Naphthalin anschoss. Dieses wurde abfiltrirt, und 2 Tage lang von Neuem Chlorgas eingeleitet. Dann wurde es bis  $0^{\circ}$  abgekühlt, und mehrere Stunden lang so kalt erhalten, wobei sich festes Naphthalinchlorid ausschied. Die Flüssigkeit wurde davon abgegossen und destillirt. Anfänglich ging viel Chlorgas dabei weg. Darauf destillirte Oel über, begleitet von Chlorwasserstoffsäuregas. Der Rückstand in der Retorte wurde am Ende zähe und braun. Dann wurde die Destillation beendet.

Das destillirte Oel wurde allmählig mit kleinen Mengen concentrirter Schwefelsäure gemischt, umgeschüttelt, und dieses so lange fortgesetzt, als ein neuer Zusatz von Schwefelsäure noch Entwicklung von Chlorwasserstoffsäuregas veranlasste. Darauf wurde die Schwefelsäure abgeschieden und das Oel mit Wasser gewaschen. Als die Schwefelsäure die Chlorwasserstoffsäure austrieb, nahm sie aus dem Oel eine Substanz auf, von der sie eine Rosenfarbe bekam. Diese Substanz wurde aus der Säure durch Alkali gefällt; sie besass einen unerträglichen Geruch. Mit ihr wurden keine weitere Versuche angestellt, wiewohl sie durch ihre basischen Characteren ein weit höheres Interesse darzubieten schien, als der von der Schwefelsäure nicht aufgenommene Theil.

Dieser letztere wurde mit flüssigem kaustischem Ammoniak gemischt, und davon in eine weisse, halbfeste Masse verwandelt, aus welcher kochendes Wasser ein Ammoniaksalz auszog. Das Ungelöste war ein braunes Oel, welches mit

neuem Ammoniak eine neue Portion des Ammoniaksalzes lieferte, und ein braunes Oel zurückliess, auf welches Ammoniak nicht mehr wirkte.

Das Ammoniaksalz schoss in Körnern an. Dieses Salz besteht aus 2 verschiedenen Ammoniaksalzen, die mit einer rothbraunen Substanz verunreinigt sind, welche mit einigen wenigen Tropfen verdünnter Salpetersäure ausgefällt werden konnte. Als hierauf die filtrirte Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure so vermischt wurde, dass sie deutlich sauer war, fiel ein Coagulum von beiden Säuren daraus nieder, welches geronnener Milch glich; dieses wurde auf einem Filtrum gewaschen, getrocknet und durch Destillation vollkommen gereinigt.

Zur Trennung der Säuren wurde es hierauf mit einer schwachen Lösung von kohlen-saurem Natron gekocht, und allmählig Natron zugesetzt in dem Maasse, als es gesättigt wurde, und, als bei fortgesetztem Kochen die Flüssigkeit sich alkalisch erhielt, hatte das Natron die eine Säure aufgenommen, während die andere in Gestalt eines Oels zurückblieb. Aus dem Natron wurde die Säure wieder durch Salpetersäure gefällt. Diese Säure hat den Namen Acide chlorophénisique erhalten. Sie besitzt folgende Eigenschaften: Farblos, schiesst in rhombischen, nadelförmigen Prismen an, besitzt einen widrigen Geruch, welcher sehr langsam von den Händen verschwindet, und sich mehrere Tage lang erhalten kann, zur unangenehmen Beschwerde auch für Andere. Sie schmilzt bei  $+ 44^{\circ}$  und geräth bei  $+ 250^{\circ}$  ins Sieden, wobei sie vollkommen sublimirt wird in Tropfen, die zu Gruppen von Nadeln erstarren. Sie wird

wenig von Wasser gelöst; wird das Wasser aber mit ein wenig Spiritus gemischt und dann damit gekocht, so löst sich die Säure darin auf und schiesst beim Erkalten in langen Nadeln wieder daraus an. Von Alkohol und Aether wird sie sehr leicht gelöst. Aus der Lösung in Alkohol fällt Wasser Tropfen, die Alkohol enthalten, und erst allmählig erstarren, wenn Wasser den Alkohol aufnimmt. Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wirken nicht darauf. Salpetersäure aber zersetzt sie in eine neue krystallinische; sehr flüchtige Verbindung. Chlor zersetzt sie in der Wärme. Diese Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff. . . .	35,94	12	35,34
Wasserstoff . . .	1,99	8	1,93
Chlor . . . . .	50,00	6	51,17
Sauerstoff . . . .	12,07	3	11,56.

Atomgewicht = 2595,11. Aber dieses ist wasserhaltige Säure =  $C^{12} H^6 Cl^6 O^2 + H$ , und als ihr Barytsalz analysirt wurde, fand sich das Atomgewicht = 2482,4, und der Barytgehalt des Salzes fiel nach dem Versuch zu 27,99 und nach der Rechnung zu 27,81 aus.

Die Salze dieser Säure verbrennen mit dem Geruch der Säure, und lassen das Radical der Base mit Chlor verbunden zurück. Die Salze der stärkeren Basen lassen bei der trocknen Destillation Chlorür und Kohle zurück, während der grösste Theil der Säure unverändert übergeht, wobei  $\frac{1}{2}$  der Säure die Kohle und das Chlorür in der Retorte zurück zu lassen, und deren Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser mit  $\frac{1}{2}$  der Säure

überzugehen scheint. Inzwischen scheint diese Angabe unter keiner anderen Bedingung möglich, als dass zugleich Kohlensäure entwickelt werde auf Kosten des Sauerstoffs der Base. Die Lösungen dieser Salze in Wasser werden durch Säuren coagulirt; selbst scheidet Kohlensäure ein wenig von der Säure ab. Die Salze von *Kali* und *Natron* sind leichtlöslich; das letztere krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln. Das *Barytsalz* ist schwerlöslich, kann aber auch in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden. Das *Ammoniaksalz* wird während dem Verdunsten sauer, und krystallisirt in feinen und kurzen, ziemlich schwerlöslichen Nadeln, die in dem Aufbewahrungsgefäß leicht sublimirt werden, wenn sie vom Sonnenlichte getroffen werden. Dieses Salz besteht nach Laurent's Analyse aus 1 Doppelatom Ammoniumoxyd, 2 Atomen Säure und 3 Atomen Wasser =  $\text{NH}^4 + 2\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Cl}^6\text{O}^2 + 3\text{H}$ . Mit *Thonerde* bildet sie eine weisse gelatinöse, mit *Eisenoxydul* eine weisse, mit *Eisenoxyd* eine röthliche, mit *Bleioxyd* und *Quecksilberoxyd* eine weisse, und mit *Silberoxyd* eine gelbe Verbindung; alle sind unlöslich. Die letztgenannte wird beim Kochen grünlich.

Laurent macht sich über diese Säure die Vorstellung, dass sie ein Radical habe, welches er chlorophénise nennt, und welches bestehe aus  $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Cl}^6$ , entstanden aus  $\text{C}^{12}\text{H}^{12}$ , worin 6 Atome Wasserstoff durch 6 Atome Chlor ersetzt seien. Um dieses Radical in isolirter Gestalt darzustellen, sättigte er Benzin mit Chlorgas im Sonnenlichte, und erhielt Krystalle von Chlorbenzin, die mit den vorher bekannten gleiche Zusammensetzung hatten,

nämlich  $\text{C}^6\text{H}^6 + \text{Cl}$ , welches Laurent multiplicirt mit 6 zu  $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Cl}^{12}$ ; aber diese schmolzen erst bei  $+135^\circ$  bis  $+140^\circ$  (während dagegen die gewöhnlichen bei  $+50^\circ$ ), und bildeten sehr platte rhombische Prismen. Wenn diese in einer kochenden Lösung von Kalihydrat in Alkohol aufgelöst wurden, so fiel durch Wasser daraus ein farbenloses Oel nieder, welches schwerer als Wasser war, unverändert destillirt werden konnte, sich in Alkohol und Aether löste, und sich durch Chlor, Schwefelsäure und Kali nicht veränderte. Es bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff. . . .	39,87	12	40,20
Wasserstoff . . . .	1,72	6	1,64
Chlor . . . . .	58,39	6	58,16.

Es ist also Chlorophénise. Laurent scheint bei dieser Gelegenheit vergessen zu haben, dass es Isomerien gibt, und dass eine gleiche Zusammensetzung nicht immer einen identischen Körper bezeichnet; diese neue Verbindung kann also vielleicht richtiger mit  $\text{C}^4\text{H}^2 + \text{Cl}$  ausgedrückt werden, Tetradychlorid, und scheint das Chlorür von einem Radical zu sein, welches eine einfachere Zusammensetzung hat, mit einem Worte, nichts Anderes spricht dafür, dass es Chlorophénise ist, als dass durch eine hinreichend vielfache Multiplication der Atome dieselben Zahlen wie in dem letzteren herauskommen. Die Nomenclatur gründet sich darauf, dass er an die Stelle des Wortes Benzins Phène, von  $\varphi\alpha\iota\omega$  ich leuchte, setzt, aus dem Grunde, weil Benzin seiner Meinung nach in den Gasen enthalten ist, welche Gaslicht geben.

Wenn man nun, anstatt mit Laurent eigen-



thümliche Radicale von Kohlenstoff und Wasserstoff anzunehmen, bei denen die Atome des letztgenannten gegen Chlor und andere Salzbilder vertauscht werden, einen Augenblick in Ueberlegung zieht, dass die von Laurent untersuchten Säuren vielleicht von einer ähnlichen Beschaffenheit seien, wie die Benzoëschwefelsäure, Benzidschwefelsäure u. s. w., z. B. wenn sie zusammengesetzt wären aus  $C^6H^3Cl^3 + C^6H^3O^3$ , worin das letzte Glied mit Wasser und Salzbasen verbunden werde, so dass z. B. die Formel des Kalisalzes  $= (K + C^6H^3O^3) + (C^6H^3Cl^3)$  wird, so enthält in beiden Gliedern das Hexatriyl Aequivalente von Sauerstoff und Chlor; dadurch fällt die ganze wunderliche Lehre von diesen chlorhaltigen Radicalen, und die Verbindungen gehen zu einer interessanten Klasse von Körpern über, für welche die Wissenschaft analoge Verbindungsarten hat.

Acide chlorophénèsique nennt er die andere Säure, welche als ein Oel zurückbleibt und das kohlen saure Natron nicht zu zersetzen vermag. Sie verbindet sich mit Ammoniak, hat aber eben so wenig Verwandtschaft dazu, dass dieses davon ganz wegdunstet. Mit Salpetersäure bildet sie dieselbe flüchtige Verbindung, wie die vorhergehende. Laurent gibt dafür die Formel  $= C^{12}H^8Cl^4 + H = C^6H^4Cl^2 + C^6H^4O^2H$ , worin das Radical Hexatetryl genannt werden kann. Aber dazu enthielt sie 2 Procent Chlor zu viel und 1 Procent Kohlenstoff zu wenig. Er glaubt, dass dieses von einer Einmischung von Acide chlorophénèsique herrühre und führt zur Stütze seiner Meinung an, dass die Acide chlorophénèsique durch mehr Chlor

in die letztere verwandelt werde, und dass saures Chlorphenisat von Ammoniak bei der trocknen Destillation Salmiak und die beiden nun angeführten Säuren liefere, wobei der Wasserstoff des Ammoniaks Chlor aufnehme, und den Wasserstoff in der Chlorophenissäure wieder ersetze, welche dabei wieder in Chlorophenissäure zurückgehe. Die practische Untersuchung dieser Arbeit ist von Werth und hat unsere Kenntnisse bereichert, wenn wir auch nicht durch den theoretischen Faden gewonnen haben, welcher durch sie hindurch geht.

Fremy\*) hat gefunden, dass Metaoleinsäure oder Hydrooleinsäure (S. 282.) der trocknen Destillation bei gelinde gesteigerter Hitze unterworfen, beide auf gleiche Weise zersetzt werden; Kohlensäuregas, Wasser und Kohlenwasserstoff werden entwickelt, welches letztere in Gestalt eines Oels auf dem Wasser der Vorlage schwimmt. Dieser Kohlenwasserstoff ist ein Gemisch von zweien, procentisch gleich zusammengesetzten, aber ungleich flüchtigen. Der eine kocht bei  $+55^{\circ}$  und den andere bei  $+110^{\circ}$ . Der ersteren hat er Oleéne und den anderen Elaéne genannt. Man destillirt sie noch einmal, wobei ein weniger flüchtiges Brenzöl in der Retorte zurückbleibt. Darauf werden sie mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat geschüttelt, welches fette Säuren, die eingemischt sein können, wegnimmt, und dann müssen sie durch wiederholte Destillationen von einander geschieden werden, bis man Portionen davon erhält, die einen unveränderlichen Siedepunkt haben.

Das Oleéne ist farblos, leicht flüssig, riecht durch-

Oleéne und  
Elaéne.

\*) Annal. der Pharm. XX, 63.

dringend, arsenikartig, Ekel erregend, schwimmt auf Wasser, kann entzündet werden und brennt mit klarer, an den Kanten grünlicher Flamme, kocht bei  $+ 53^{\circ}$ . Sein Gas hat ein specif. Gewicht = 2,875 bis 3,02. Von Wasser wird es wenig aufgelöst, leicht aber von Alkohol und Aether. Schwefelsäure wirkt nicht darauf. Chlor verbindet sich damit zu einem liquiden Körper von ätherartigem Geruch. Es besteht aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Wasserstoff, in Gasform wird es aber ausgemacht von

3 Volumen Kohlenstoffgas . . . . . 2,5284

6 Volumen Wasserstoffgas . . . . . 0,4128

Verdichtet zu einem Volum . . . . . 2,9412.

Das Elaéne unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur durch einen höheren Siedepunkt und durch geringere Löslichkeit in Alkohol. Uebrigens ist sein Ansehen und Geruch gleich. Sein specif. Gewicht ist in Gasform = 4,488, und seine Zusammensetzung umfasst doppelt so viele Atome Wasserstoff als Kohlenstoff. Es verbindet sich mit Chlor zu einer liquiden Chlorverbindung, die schwerer als Wasser ist, und ätherartig riecht. Diese wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff. . . .	56,5	10	57,4
Wasserstoff . . .	9,3	20	9,4
Chlor . . . . .	33,3	2	33,2.

Daraus folgt, dass sein Atom besteht aus  $10C + 20H$ . Damit stimmt aber nicht das specif. Gewicht seines Gases überein, worin vermuthlich ein Wägungsfehler ist; weil es nach der Rechnung 4,904 wiegen müsste, was um 0,496 von dem Versuche abweicht.

Hünefeld<sup>1)</sup> hat versucht, die schädliche Substanz aufzufangen, welche von unvollständig ausgebrannten Kohlen entwickelt wird, und das bewirkt, was man Kohlendunst nennt. Er hat die Kohle in ein Gefäß von Eisen gelegt, welches von Aussen erhitzt wurde, und leitete einen Strom von Luft zuerst über Kohlen und dann durch eine Lösung von kohlensaurem Natron, woraus er dann nach Sättigung mit Weinsäure eine dadurch abgeschiedene Substanz abdestillirte, die auf's Neue durch Sättigung mit Alkali, Abdunstung und Umdestillirung concentrirt werden konnte. Er gibt an, auf diese Weise eine flüchtige, farblose Säure erhalten zu haben, die nach Kohlendunst gerochen, deren Einathmung Schwindel, Kopfschmerzen u. s. w. bewirkt habe. Er nennt sie *Kohlenbrandsäure*; die Versuche aber sind bis jetzt zu unbestimmt, um darauf vertrauen zu können.

Flüchtige  
Substanz im  
Kohlendunst.

Fauré<sup>2)</sup> hat die Guacoblätter analysirt; Pflanzenana-  
O Henry<sup>3)</sup> die Wurzel von Rheum australe, lysen.  
Brandes<sup>4)</sup> die Rhabarberwurzel; Quevenne<sup>5)</sup>  
die Wurzel von Polygala virginiana; Boussin-  
gault<sup>6)</sup> den Pisang; Oleggio<sup>7)</sup> das Lignum  
guajaci; Rump<sup>8)</sup> den Petersiliensamen; Kel-  
ler<sup>9)</sup> die Radix imperatoria; Wittstein<sup>10)</sup>

1) Journal für pract. Chemie VII, 29.

2) Journ. de Pharm. XXII, 291.

3) Ebendas. 393.

4) Archiv. der Pharm. VI, II.

5) Journ. de Pharm. XXII, 450.

6) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. II, 295.

7) Dasselbst II, 355.

8) Buchn. Repert. 2 R. VI, 1.

9) Buchn. Repert. 2 R. VI, 313.

10) Buchn. Repert. 2 R. VII, 145.

die Radix aristolochiae hystericæ; Brandes <sup>1)</sup> das Samenmehl der Calla aethiopica; Trommsdorff <sup>2)</sup> die Wurzel von Ligusticum levisticum; Widnmann <sup>3)</sup> die Wurzel von Convolvulus purga; Poley <sup>4)</sup> die Rinde von Berberis vulgaris; Buchner d. J. <sup>5)</sup> verschiedene Cactéen.

---

<sup>1)</sup> Pharm. Centralblatt, 1836, 111.

<sup>2)</sup> Pharmac. Centralblatt, 1836, 129.

<sup>3)</sup> Pharm. Centralbl. 1836, 177.

<sup>4)</sup> Pharmac. Centralbl. 1836, 561.

<sup>5)</sup> Pharmac. Centralbl. 1836, 580.

## *Thierchemie.*

Hünefeld \*) hat gezeigt, dass Blutroth die Eigenschaft besitzt, von Aether aufgenommen zu werden, gleichwie Eiweiss, womit es ausserdem so nahe verwandt ist. Nimmt man einen Blutkuchen aus dem Serum, und wäscht das letztere mit Wasser gut ab, wobei eine Portion Blutroth zugleich mit aufgelöst wird, legt hierauf Stücke davon in Aether, und schüttelt ihn damit, so färbt sich derselbe schön roth. Nachdem er sich geklärt hat, ist er ein rothes Liquidum, welches sich unter dem Microscop vollkommen homogen zeigt. Nach freiwilliger Verdunstung hinterlässt es einen rothen, nach frischem Blut riechenden Rückstand. Ueberlässt man sie eine Zeitlang in einem verschlossenen Gefäss sich selbst, so geht der Farbstoff allmählig in den coagulirten Zustand über, und scheidet sich zuerst pulverförmig und hierauf gallertartig aus dem Aether ab. Auch aus Alkohol wird das meiste aufgelöste Blutroth in coagulirtem Zustand abgeschieden. Kohlensaures Natron ertheilt der Aetherlösung eine tiefere rothe Blutfarbe. Phosphorsäure und Essigsäure ändern die Farbe, ohne etwas zu fällen. Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasser-

---

\*) Journ. für pract. Chemie. VIII, 547.

stoffsäure fällen die Blutrothverbindungen dieser Säuren mit brauner Farbe.

**Eiweiss und  
Faserstoff.**

Lassaigne \*) hat die Verbindung des Eiweisses mit Quecksilberchlorid untersucht. Sie enthält 6,45 von dem letzteren auf 93,55 des ersteren, was Lassaigne zu 1 Atom Sublimat auf 10 Atome Eiweiss berechnet. Sie enthält nicht Chlorür und verändertes Eiweiss, wie man behauptet hat, denn in dem Fällungs-Augenblicke wird keine Chlorverbindung abgeschieden. Diese Verbindung ist in den Auflösungen der Chlorüre der alkalischen Metalle auflöslich. Der Faserstoff gab eine ganz analoge Verbindung mit Quecksilberchlorid.

**Eiweiss, lös-  
lich in Koh-  
lensäure.**

Bird \*\*) hat gezeigt, dass Kohlensäure, gleichwie Phosphorsäure und Essigsäure, die Eigenschaft hat, Eiweiss aufzulösen. Wird Blutwasser mit ein wenig kaustischem Alkali und Wasser gemischt und erhitzt, so dass das Eiweiss in den coagulirten Zustand übergeht, und hierauf in die filtrirte Lösung Kohlensäuregas eingeleitet, so wird zuerst Eiweiss gefällt, in Gestalt eines feinen weissen Pulvers, hierauf aber wieder aufgelöst, wenn das Einleiten des Kohlensäuregases fortgesetzt wird. Daran hat die Gegenwart des Alkalis keinen Theil, denn, wenn die alkalische Flüssigkeit von dem Niederschlage abgegossen und dieser mit Kohlensäure haltigem Wasser übergossen wird, so löst sich das gefällte Eiweiss auch hierin auf. Auch das Eiweiss, welches durch Alkohol aus dem Serum gefällt und wohl

\*) Journ. de. Ch. Med. 2de Ser. II, 446, 458.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 409.

ausgewaschen worden ist, löst sich in Kohlensäurehaltigem Wasser. Diese Lösungen verhalten sich gegen Reagentien ganz so, wie die Lösung des Eiweisses in Essigsäure, und durch Kochen oder Abdunsten werden sie gefällt, während die Kohlensäure weggeht. Bird hat gezeigt, dass das mit Alkohol gefällte Eiweiss in Wasser völlig unlöslich ist, und es mehr von dem zweifach kohlensauren, als einfach kohlensauren Natron aufgelöst wird, vermuthlich aus dem Grunde, weil es ein Doppelcarbonat bildet.

Die im vorigen Jahresbericht S. 382 angeführten Versuche von Eberle über den Verdauungs-  
 Process. sind von Schwann \*) fortgesetzt worden. Sie bestätigen Eberle's Resultate, dass eine katalytische Mitwirkung Statt habe. Schwann glaubt eine eigenthümliche Substanz entdeckt zu haben, welche diese Wirkung besitzt, und welche bei der Verdauung wirkt, wie das Diastas bei der Verwandlung der Stärke in Zucker. Diese Substanz nennt er *Pepsin*. Sie konnte bis jetzt noch nicht isolirt werden. Um einen künstlichen Magensaft zu erhalten, mischt man Wasser mit 2½ Procent Chlorwasserstoffsäure von 1,13 spec. Gewicht, digerirt damit die Schleimheit des Magens 24 Stunden lang, und filtrirt. Dieses besitzt nun, wie Magensaft, ein Auflösungsvermögen für Nahrungsstoffe. Wird die Säure darin genau mit Alkali gesättigt, so hat es einen grossen Theil seines Auflösungsvermögens verloren, behält aber andere Eigenschaften, z. B. die, wie Lab auf Käsestoff zu wirken. Wird dann diese

Verdauungs-  
 process.  
*Pepsin*.

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 358.



neutrale Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag gewaschen und zersetzt durch Schwefelwasserstoff, so erhält man eine saure Flüssigkeit, welche das Auflösungsvermögen völlig wieder hat. Das Pepsin ist also zugleich mit dem Chlor durch das Bleisalz ausgefällt worden. Das Pepsin erträgt nicht die Behandlung mit Alkohol, oder die Erhitzung bis zum Kochen, ohne Verlust der Eigenschaft, katalytisch zu wirken. Auch wird es durch Gegenwart von schwefligsauren Salzen zerstört. Wiewohl Eiweiss, Faserstoff und Käsestoff von Chlorwasserstoffsäure ohne Gegenwart von Pepsin aufgelöst werden, so ist doch diese Auflösung von anderer Beschaffenheit. Sie besteht nämlich nur in der Bildung von neutralen, in Wasser löslichen Verbindungen dieser Körper; wenn dagegen das Pepsin vorhanden ist, so werden sie in einer Flüssigkeit aufgelöst, die nur  $\frac{1}{4}$  von der Menge von Säure enthalten, welche zur Auflösung sonst nöthig ist; und das Aufgelöste ist nicht mehr bloß chlorwasserstoffsaures Eiweiss oder Faserstoff, sondern daraus entstehen andere Körper, welche Schwann unrichtig Osmazom und Speichelstoff nennt, nach dem gewöhnlichen Gebrauch, sogleich mit dem Namen einer bekannten Substanz etwas zu bezeichnen, von dem man glaubt, dass es im Aeusseren damit übereinkomme; ein Gebrauch, wodurch sich das Wort Osmazom noch erhalten hat, obgleich ich gezeigt habe, dass es aus 14 besonderen Körpern besteht. In der Auflösung des Faserstoffs (Fleischs) zeigte sich eine kleine Portion regenerirten Eiweisses in nicht coagulirtem Zustande. Diese Versuche; welche von einem

Naturforscher angestellt worden sind, der sich eigentlich der Anatomie gewidmet hat, konnten nicht mit der, wenn ich so sagen darf, abgeschliffenen chemischen Gewandtheit ausgeführt werden, wie sie von einem Chemiker von Profession zu erwarten ist; aber sie machen ihrem Verfasser grosse Ehre, und verdienen fortgesetzt und erweitert zu werden. Wenn es glückte, das vermuthete Pepsin zu isoliren, so würde diese Untersuchung dadurch wahrscheinlich sehr bedeutend erleichtert sein.

Müller \*) ist bei einer Untersuchung des Bau's der Knochen und Knorpel, welche für die Physiologie dieser Organe von der grössten Wichtigkeit ist, zu Resultaten gekommen, die auch in rein chemischer Hinsicht merkwürdig sind. In Betreff des Anatomisch-Physiologischen, was ausserhalb des Zwecks dieses Jahresberichts liegt, muss ich auf die Abhandlung verweisen. Er hat gezeigt, dass die Organe, welche durch fortgesetztes Kochen in Leim verwandelt werden, gelatinirende Körper von zweifacher Art hervorbringen. Er hat die Eigenschaften dieser studirt, so, dass sie von einander unterschieden, selbst quantitativ geschieden werden können. Diese sind:

Knochenleim  
und  
Knorpelleim.

1) *Knochenleim, Colla.* Dieser wird aus Knochen, Sehnen, Häuten und Membranen erhalten. Er bildet den gewöhnlichen Tischlerleim, die Hausenblase u. s. w. Seine chemischen Eigenschaften sind: Eine warme Lösung desselben, welche einige Procent davon enthält, gelatinirt

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 295.

beim Erkalten; er wird gefällt durch Alkohol, Chlor, Quecksilberchlorid, schwefelsaures Platin-oxyd, Platinchlorid und durch Gerbsäuren. Dagegen bleibt seine Lösung klar mit Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure, essigsaurem Bleioxyd, Alaun, schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Eisenoxyd. Entsteht bisweilen durch das letztgenannte nach einer Weile ein Niederschlag, so löst er sich beim Erwärmen wieder auf. Diese Leimart ist es, welche bisher bekannt und untersucht gewesen ist.

2) *Knorpelleim, Chondrin*. Dieser wird aus Knorpeln (mit Ausnahme der fibrösen) erhalten, sie müssen jedoch 12 bis 48 Stunden lang gekocht werden, wenn sie sich vollkommen in Leim verwandeln sollen. Dieser Leim gibt eine wenig gefärbte Auflösung, die aber, gleichwie die des vorhergehenden, zu einer Gelée erstarrt. Nach dem Trocknen ist er weniger gefärbt, wie der Tischlerleim. Die Eigenschaften, welche ihn von dem Knochenleim unterscheiden, sind: Seine Auflösung wird gefällt durch schwefelsaure Thonerde, Alaun, Essigsäure, essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Eisenoxyd, welche den Knochenleim nicht fällen. Uebrigens wird er auch durch die beim Knochenleim für diesen aufgezählten Fällungsmittel gefällt. Die Niederschläge mit den beiden Thonerdesalzen sind am reichlichsten, und bilden grosse, dichte, weisse Flocken, welche leicht zusammenbacken. Die mit diesen Salzen ausgefällte Flüssigkeit enthält nachher nichts Gelatinirendes mehr. Der Niederschlag mit Essigsäure ist feiner vertheilt, und macht die Flüssigkeit milchig. Die Niederschläge mit essigsaurem Bleioxyd und

schwefelsaurem Eisenoxyd sind flockig. Es ist nur wenig Thonerdesalz nöthig, um allen Knorpelleim aus seiner Lösung auszufällen. Der Niederschlag ist in kaltem und warmem Wasser unlöslich, aber auflöslich in einem Ueberschuss des Thonerdesalzes. Auch ist er löslich in grösseren Mengen hinzugesetzten Kochsalzes, essigsauren Kalis oder Natrons. Dasselbe ist der Fall mit dem Niederschlage, welchen Essigsäure gibt. Der Niederschlag von essigsaurem Bleioxyd wird in mehr hinzugesetztem Fällungsmittel aufgelöst. Der Niederschlag von schwefelsaurem Eisenoxyd wird nicht von einem Ueberschuss dieses Fällungsmittel wieder aufgelöst, wohl aber in der Wärme. Chlorwasserstoffsäure, in höchst kleiner Menge zugesetzt, fällt den Knorpelleim; ein wenig mehr klärt die Lösung wieder. Diese Verhältnisse können so erklärt werden, dass sich diese Körper mit dem Knorpelleim in zwei Verhältnissen verbinden, von denen das eine mit dem Leim im Maximum unlöslich oder schwer löslich, das aber mit Leim im Minimum in Wasser löslich ist. Die Verbindung des schwefelsauren Eisenoxyds mit Leim im Minimum scheint in kaltem Wasser nicht, aber in warmem Wasser löslich zu sein. Die lösliche Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure wird nicht durch Cyaneisenkalium getrübt.

Müller hat eine Menge von Geweben in Rücksicht auf die Leimart, welche sie beim Kochen hervorbringen, untersucht. Das Corium, die Sehnen, die Cornea, die fibrösen Knorpel geben Knochenleim. Der gewöhnliche Knorpel liefert Knorpelleim. Die elastischen Gewebe (z. B. die

faserige Membran der Arterien) liefern durch sehr lange fortgesetztes Kochen eine Art Leim, welche dem Knorpelleim ähnlicher ist, als dem Knochenleim. Er wird nicht durch schwefelsaures Eisenoxyd gefällt, aber wohl durch Essigsäure und Thonerdesalze. Der Knochenknorpel liefert vor der Ossification Knorpelleim, nachher Knochenleim. Durch krankhafte Verwandlung in wahre Knorpel liefern sie Knochenleim, anstatt Knorpelleim. Im Allgemeinen gibt das Gewebe, worin Knochenerde abgesetzt ist, Knochenleim. Die Horngebilde und die Schale der Crustaceen liefern beim Kochen keine dieser Leimarten. Die Knochen, welche in der Osteomalacie die Knochenerde verloren haben, sind in einen ganz anderen Körper übergegangen, und geben, wenn sie durch Kochen theilweise aufgelöst werden, weder Knochenleim, noch Knorpelleim, sondern eine andere Substanz. In einer Knochenkrankheit, einer Art Knochengeschwulst, die Müller Enchondrom nennt, war Knorpelleim vorhanden.

Müller hat ferner die Structur und die chemischen Eigenschaften der knorpelähnlichen Knochen der Knorpelfische untersucht. Durch lange fortgesetztes Kochen lassen sie sich zu einem Liquidum auflösen, welches nicht gelatinirt, aber sehr wohl leimt, und darin analoge Reactionen mit Knorpelleim zeigt, dass es durch Thonerdesalze gefällt wird; durch essigsäures Bleioxyd und Alkohol wird es aber nur getrübt. Chlorwasserstoffsäure, Gold-, Platin- und Silbersalze trüben die Auflösung nicht.

Die organische Substanz in den ossificirten Fischknorpeln und den Rückenwirbeln wird beim

langsamen Kochen wohl aufgelöst, gelatinirt aber nicht, wird gefällt durch Gerbsäure, aber nicht durch Alaun und Essigsäure; sie gleicht also mehr dem Knochenleim.

Eine speciellere Analyse dieser Knorpel ist von Marchand \*) angestellt worden.

In den Rückenwirbeln von *Squalus cornubicus* fand er:

Animalische verbrennliche Substanz . .	57,07
Phosphorsaure Kalkerde . . . . .	32,46
Schwefelsaure Kalkerde . . . . .	1,87
Kohlensaure Kalkerde . . . . .	2,57
Phosphorsaure Talkerde . . . . .	1,03
Schwefelsaures Natron . . . . .	0,80
Chlornatrium . . . . .	3,00
Fluorcalcium, Kieselerde, Thonerde,	
Eisen, Verlust . . . . .	1,20
	<u>100,00</u>

Knorpel (pflasterförmiger) von einem grossen Rochen:

Verbrennliche thierische Substanz . . .	78,46
Phosphorsaure Kalkerde . . . . .	14,20
Kohlensaure Kalkerde . . . . .	2,61
Schwefelsaure Kalkerde . . . . .	0,83
Schwefelsaures Natron . . . . .	0,70
Chlornatrium . . . . .	2,46
Fluorcalcium, phosphorsaure Talkerde,	
Verlust . . . . .	0,74
	<u>100,00</u>

Ein sogenannter hyalinischer Knorpel gab beim langen Kochen Leim, dessen Art nicht be-

---

\*) Poggend. Annal. XXXVIII, 353.

stimmt ist, und hinterliess beim Verbrennen einige Procent Asche.

Bei diesen Analysen muss bemerkt werden, dass die schwefelsaure Kalkerde und das schwefelsaure Natron durch die Verbrennung auf Kosten des Schwefels in der thierischen Substanz hervorgebracht sind. Gewöhnlich gebrannte Knochen enthalten Schwefelsäure, aber frische, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöste Knochen geben nicht die geringste Reaction darauf.

Harn.

Morin \*) hat eine lange Arbeit über den Harn herausgegeben, welche ich hier ganz unerwähnt gelassen haben würde, wenn sie nicht in einer unserer ersten chemischen Zeitschriften aufgenommen worden wäre. Diese Arbeit, welche den Zweck hat, zu zeigen, dass in dem Harn nicht Harnstoff, sondern eine andere Substanz, die Morin *Uril* nennt, enthalten sei, gehört gewiss zu den schlechtesten chemischen Productionen, die dem Publicum mitgetheilt worden sind. Uril und Amid sind gleich zusammengesetzt, nämlich  $= \text{NH}^2$ , salpetersaurer und oxalsaurer Harnstoff sind Verbindungen der Oxalsäure und Salpetersäure mit Amid und Krystallwasser, so wie endlich das in dem Harn enthaltene eine Verbindung von Amid mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser ist.

Milch.  
Stutenmilch.

Lassaigne \*\*) hat die Stutenmilch einer sehr oberflächlichen Untersuchung unterworfen. Ihre Farbe war weissgelb, ihr Geruch stark, ihr Geschmack salzartig, schleimig; specif. Gew. = 1,021. Sie reagirte auf freies Alkali. Sie gab

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 5.

\*\*) Journ. de Ch. Medic., 2de Ser. II, 87.

nicht mehr, als  $\frac{1}{2}$  Procent Rahm, wenn sie stehen gelassen wurde, und enthielt 92 $\frac{1}{2}$  Procent Wasser, folglich 7 $\frac{1}{2}$  Procent fester Substanzen, welche in einer, zwischen Käse und Eiweiss stehenden Substanz, in einer gummiähnlichen Substanz, sehr wenigem Milchzucker, kohlensaurem, schwefelsaurem, phosphorsaurem und salzsaurem Natron, Kali und Knochenerde bestanden.

Eselsmilch.

Peligot\*) hat die Eselsmilch untersucht, wiewohl nicht mit der Genauigkeit, welche man wohl von diesem ausgezeichneten Chemiker erwarten konnte. Die Methode war folgende: Die Milch wurde dem Gewichte nach bestimmt und im Wasserbade eingetrocknet. Der Rückstand wurde in demselben Gefäss mit Aether behandelt, was der Aether auszog, wurde durch Wägung des Gefässes aufs Neue dem Gewichte nach bestimmt, und *Butter* genannt. Darauf wurde Wasser zugesetzt; das, was dieses auszog, wurde *Milchzucker* genannt, und dem Gewichte nach durch neue Wägung der ungelösten Masse bestimmt. Das, was nun ungelöst geblieben war, wurde *Käse* genannt. Unorganische Salze, welche nur in geringer Menge vorhanden sind, wurden ganz bei Seite gelassen; aber die andern Substanzen, welche noch in der Milch enthalten sind, wurden in der Eselsmilch als gar nicht vorhanden betrachtet. Als Zweck der Untersuchung führt Peligot an, dass er habe erforschen wollen, welche Veränderung die Milch nach verschiedenen Arten von Futter erleide. Das spec. Gewicht der Esels-

\*) Ann. de Ch. et de Phys. LXII, 432.

Berzelius Jahres-Bericht XVII.



milch fand er = 1,030 bis 1,035. Nach einer Mittelzahl fand er darin:

Butter . . . . .	1,29
Käse . . . . .	1,95
Milchzucker . .	6,29
Wasser . . . . .	90,47.

Wurde die Eselin mit Möhren gefüttert, so enthielt die Milch nach einem Monat 92 Procent Wasser; ihr eingekochter Rückstand war orangefarben und roch nach Möhren.

Nach einer gleich lange fortgesetzten Fütterung mit rothen Rüben enthielt die Milch nur 89,77 Procent Wasser. Mit Kartoffeln gefüttert, enthielt die Milch 90,71 Procent Wasser und nur 1,2 Procent Käse. Mit 16 Pfund Hafer und 4 Pfund Luzern im Tage gefüttert, wurde der Gehalt an Wasser 90,63, an Butter 1,4, an Käse 1,55 und an Milchzucker 6,42 Procent. Peligot fand ferner, dass die Milch, welche zuerst nach geschehenem Melken gesammelt wird, viel reicher ist, als wenn die Milch länger in der Brust zurückgehalten worden war. 1½ Stunde nach dem Melken enthielt sie 88,34 Procent Wasser, 6 Stunden nachher 90,63 Procent und 24 Stunden nachher 91,43 Procent. Die Milch, welche auch ein und dasselbe Mal gemolken wird, ist zu Anfange am wasserhaltigsten und gegen das Ende des Melkens am reichsten an Rahm, aus dem Grunde, weil der Rahm in den Brust-Gefäßen oben aufschwimmt. Peligot fand, dass Jodkalium, welches eingegeben werde, sich nachher in der Milch wiederfindet, so wie auch Kochsalz und kohlensaures Natron. Von Quecksilberchlorid aber, welches von 5 bis 12 Gran täglich einer

Eselin und einer Ziege eingegeben wurde, konnte nachher nicht die geringste Spur von Quecksilber in der Milch entdeckt werden.

Bekanntlich hat sowohl die Stutenmilch wie die Eselsmilch die Eigenschaft in Weingährung überzugehen, was mit anderer Milch nicht der Fall ist. Sonderbar genug haben weder Lassaigne noch Peligot ihre Aufmerksamkeit hierauf gerichtet, um die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens zu ermitteln.

Vogt\*) hat die Liquor amnios einer Stute im dritten Monate ihrer Schwangerschaft untersucht. Sie war gelblich, klar, schmeckte salzig, reagirte nicht sauer und nicht alkalisch. Spec. Gewicht = 1,0051. Nach dem Eintrocknen bei + 110° hinterliess sie 1,45 Procent Rückstand. Die Hälfte dieses Rückstandes (0,778) war in Alkohol löslich. Diese Lösung enthielt keine Spur von Harnstoff, und wurde durch essigsaures Bleioxyd, aber nicht durch Gerbsäure gefällt. Der Rest war Eiweiss 0,124, Kochsalz (0,531) und ein wenig Gyps (0,011).

Liquor am-  
nios einer  
Stute.

Liebig und Pelouze\*\*) haben das Stearin aus Hammeltalg analysirt. Seine Bereitung war die von Lecanu angegebene. Sie haben 8 Analysen angestellt, deren Resultate ich hier mittheilen werde, da das theoretische Resultat durch ganz kleine Abweichungen schwankend wird.

Fett.  
Stearin.

	1	2	3	4	5	6
Kohlenstoff	77,13	77,09	76,70	75,981	75,542	76,60
Wasserstoff	12,32	12,38	12,25	12,244	12,388	12,29
Sauerstoff	10,55	10,53	11,05	11,775	12,070	11,11

\*) Ann. der Pharm. XX, 69.

\*\*) Ann. der Pharm. XIX, 264.

7	8	Atome	Berechnet
76,18	76,14	146	76,21
12,37	12,30	286	12,18
11,45	11,56	17	11,61

Es ist demnach zusammengesetzt aus:

1 Atom Glycerin . . = 6C + 14H + 5O

2 Atomen Talgsäure = 140C + 268H + 100

2 Atomen Wasser . = 4H + 2O

= 146C + 286H + 17O,

=  $\text{C}_{146}\text{H}_{286}\text{O}_{17}$ , Atomgewicht = 14644,442.

Es ist also saures talgsaures Glycerin, von analoger Zusammensetzung mit Weinschwefelsäure. Man kann das Wasser darin gegen ein Alkali vertauschen, und auf diese Weise talgsaures Glycerin-Kali hervorbringen, wenn man das Stearin in wenig Aetlier auflöst und die Lösung mit genau so viel Alkohol vermischt, dass ein wenig Stearin ausgefällt wird. Dann erwärmt man das Gemisch und setzt in kleinen Portionen eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol hinzu, bis das gefällte Stearin verschwunden ist, weil dieses das Zeichen ist, dass weder zu viel noch zu wenig hinzugekommen ist. Beim Erkalten setzt sich ein wenig noch ungesättigten Stearins ab, wovon dann die Flüssigkeit abgegossen wird, welche nach dem Verdunsten das verlangte Doppelsalz in ganz deutlichen, kleinen Krystallen zurücklässt. Dieses unterscheidet sich von dem talgsauren Kali nicht allein bedeutend durch seine äusseren Eigenschaften, sondern auch dadurch, dass es mit Säuren unverändertes Stearin abscheidet. Dieses ist gewiss eine der schönsten Proben, welche zum Vortheil der Meinung sprechen, dass die Oele ätherartige Verbindungen des Glycerins mit Fett-

säuren seien, wiewohl es auf der anderen Seite auch denkbar ist, dass solche Producte von einer halberfolgten Verseifung von der Natur hervorgebracht werden können, ohne dass deswegen jedes Oel und jedes Fett in derselben Kategorie steht.

Lassaigne \*) hat ein Concrement aus dem Gehirn eines alten Pferdes analysirt, welches nichts Ungewöhnliches zeigte, als es noch lebte. Dieses Concrement bestand aus 58 Procent Cholesterin, welches durch Aether ausgezogen wurde, 39,5 coagulirtem Eiweiss und Membranen, in deren Abtheilungen das Eiweiss abgelagert war, und 2,5 Procent Knochenerde.

*Krankheits-  
producte.  
Gehirncon-  
crement.*

Donné \*\*) hat eine Methode angegeben, um eine Einmischung von Eiter im Blute zu erkennen. Sie gründet sich auf die Eigenschaft der kaustischen Alkalien, mit Eiter einen aufgequollenen, gelatinösen Schleim zu bilden. Diese Eigenschaft zeigt der Eiter auch mit kaustischem Ammoniak. Wenn daher ein Blut, worin man eine Einmischung von Eiter vermuthet, mit kaustischem Ammoniak durchgerührt wird, so wird es vollkommen davon aufgelöst, wenn es frei von Eiter ist; erhielt es aber Eiter, so schwillt dieser zu einem gelatinösen Körper auf, welcher, wenn seine Menge grösser ist, die ganze Masse anfüllt, der aber in Klümpchen zu Boden sinkt, wenn seine Menge geringer ist. Auch Wasser löst das Blut auf, und lässt den Eiter zurück, welcher aus der Lösung zu Boden sinkt. Der Eiter kann ausser-

*Eiter im Blut,  
Erkennung  
desselben.*

\*) Annal. de Ch. et de Phys. LXII, 222

\*\*) Journ. de Ch. Med. 2de Ser. II, 351, 563.

dem durch das Microscop erkannt werden. Seine Kügelehen sind fast doppelt so gross, wie die des Bluts. Ausserdem hat Donné in dem Eiter, welcher in venerischen Geschwüren (Chancker) gebildet wird, Infusionsthierchen gefunden, welche er für die Ursache der ansteckenden Eigenschaft dieses Eiters hält. Sie finden sich nicht in dem Eiter der Bubonen, und dieser ist auch nicht ansteckend.

Ueber den Unterschied des Eiters von Schleim hat er die Erfahrung mitgetheilt \*), dass, wenn der Schleim mit Ammoniak übergossen wird, man davon ein Liquidum erhält, welches etwas fadenziehend ist; ist aber Eiter darin, so erhält man bei wenig Eiter eine untersinkende, durchscheinende, zusammenhängende Substanz, welche, wenn man sie auszugiessen versucht, ganz mitfolgt; bei mehr Eiter wird die ganze Masse so. Unter dem Microscope zeigt dieselbe Kügelchen, welche in dem Eiter vor dem Zusatze von Ammoniak gefunden werden. Wird Blut mit Eiter gemischt, so coagulirt es zuerst, wie gewöhnlich, nach einigen Stunden löst sich das Coagulum aber auf; das Blut geht katalytisch in eine eiterähnliche Masse über, die auf anderes Blut dieselbe Kraft ausübt.

Lassaigue \*\*) hat Cholesterin im Eiter gefunden. Nach dem Trocknen des Eiters zeigte es sich in krystallinischen Lamellen, die mit kochendem Alkohol ausgezogen werden konnten, und beim Erkalten daraus wieder in weissen La-

\*) Schmidt's Jahrbücher, XIV, 3.

\*\*) Journ. de Ch. Medic. 2de Ser. II, 531.

mellen, von den gewöhnlichen Eigenschaften des Cholesterins, anschossen.

Ambrosiani \*) gibt an, dass er in dem Blute einer diabetischen Person Zucker gefunden habe. Das Blut wurde mit Wasser verdünnt, bis zum Coaguliren gekocht, filtrirt, mit Bleiessig gefällt, filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von Bleioxyd befreit, filtrirt, verdunstet, mit Eiweiss geklärt; worauf es nach erneuerter Verdunstung 1 Unze Syrup von 1 Pfund Blut lieferte. Aus diesem Syrup schoss, wenn er bei + 30 verwahrt wurde, nach einigen Tagen krystallisirter Zucker an, welcher 9 Gran wog. Der übrige Syrup gohr mit Wasser und Hefe. Das Blut von einem anderen Diabetischen gab bei derselben Behandlung keine Spur von Zucker.

Harnzucker  
im Blut.

Marchand \*\*) hat eine hydropische Flüssigkeit, die einer an Bauchwassersucht leidenden Frau abgezapft worden war, analysirt. Sie enthielt Harnstoff, welcher aus der eingetrockneten Masse mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen wurde, nach dessen Verdunstung eine Substanz zurückblieb, welche in Wasser gelöst und theils mit Salpetersäure, theils mit Oxalsäure versetzt, Krystalle gab, aus welchen Baryterde und Alkohol den Harnstoff abschieden. Im Uebrigen enthielt diese Flüssigkeit:

Harnstoff in  
einer, hydropischen Flüssigkeit.

Eiweiss . . . . .	2,38
Harnstoff . . . . .	0,42
Kohlensaures Natron . . . . .	0,21
Kochsalz . . . . .	0,82

\*) Journ. de Ch. Medic. 2de Ser. II, 130.

\*\*) Poggend. Annal. XXXVIII, 356,

Phosphorsaures Natron mit Spuren von	
schwefelsaurem Natron . . . . .	0,06
Steinige Substanz und Verlust . . . .	0,89
Wasser . . . . .	95,22.

Flüssigkeit in  
Peritonitis  
puerperalis.

Bouchardat <sup>1)</sup> hat die Flüssigkeit untersucht, welche sich in den Bauchhöhlen bei Peritonitis puerperalis sammelt, und die man für eine Folge von Milohversetzung gehalten hat. Der Zweck war, Bestandtheile von Miloh darin zu finden, aber das Resultat fiel negativ aus.

Schweiss,  
welcher den  
rothen Farb-  
stoff des  
Harns ent-  
hält.

Landerer <sup>2)</sup> hat gefunden, dass aus dem rothen Schweiss, welcher sich im Flanell unter den Armhöhlen eines Fieberpatienten sammelt, durch Kochen mit sehr verdünntem Kalihydrat die färbende Substanz ausgezogen werden kann, worauf Schwefelsäure in der Lösung einen rothen Niederschlag bewirkt, welcher ganz der sogenannten rosigen Säure Prout's, die sich während der Fieberparoxysmen gewöhnlich im Harn bildet, ähnlich war. Prichard <sup>3)</sup> hat in einem grünen Schweiss eines kranken Mädchens von 14 Jahren Kupferoxyd gefunden.

Grüner Harn.

Bouchardat <sup>4)</sup> hat einen grünen Harn eines Leberkranken untersucht und darin Bestandtheile der Galle, besonders deren Farbstoff gefunden.

Landerer <sup>5)</sup> hat gefunden, dass Chininsalze, welche von Fieberpatienten genommen werden, mit dem Harn weggehen. Dieselbe Erfahrung hat Vallé <sup>6)</sup> gemacht.

<sup>1)</sup> Journ. de Pharm. XXII, 42.

<sup>2)</sup> Buchner's Repert. Z. R. V., 234.

<sup>3)</sup> Journ. de Ch. Medic. 2de Ser. II, 115.

<sup>4)</sup> Journ. de Pharm. XXII, 36.

<sup>5)</sup> Buchn. Repert. Z. R. V., 231.

<sup>6)</sup> Buchn. Repert. Z. R. V., 381.

Häufelfeld <sup>1)</sup> hat seine Versuche über diabetischen Harn fortgesetzt; in Betreff der Resultate muss ich auf seine Abhandlung verweisen.

Diabetischer Harn.

Er hat einen Harnstein beschrieben, welcher aus — Stärke (<sup>2)</sup> bestand <sup>3)</sup>. Batillat <sup>4)</sup> hat Steine beschrieben, welche aus der Harnblase einer Frau in Menge hervorgekommen und, von denen einer sogar in dem Blasenhalse stecken geblieben war, und mit chirurgischer Hülfe herausgeholt werden musste; in ihren äusseren Characteren und in ihrer Zusammensetzung stimmten sie vollkommen mit gewöhnlichen Gallensteinen überein. Die wahrscheinlichste Meinung über ihre Herkunft war, dass sie durch ein Geschwür, welches die Gallenblase an das Nierenbecken befestigte, in das letztere ausgeleert wurden, und auf diesem Wege in die Harnblase kamen. De Koninck <sup>4)</sup> hat einen Harnstein analysirt, welcher bestand aus:

Harnsteine.

Phosphorsaurer Ammoniak - Talkerde	83,673
Phosphorsaurem Natron . . . . .	7,310
Kochsalz . . . . .	3,162
Salniak . . . . .	2,644
Kieselerde . . . . .	0,356
Eiweiss . . . . .	1,120
Löslicher thierischer Substanz . . . .	0,636
Verlust . . . . .	1,099
	<hr/> 100,000

De Koninck bemerkt dabei als eine Unge-  
wöhnlichkeit, die gänzliche Abwesenheit von

<sup>1)</sup> Journal für pract. Chemie, VIII, 549.

<sup>2)</sup> Dasselbst VIII, 572.

<sup>3)</sup> Journ. de Ch. Med. 2de Ser. II, 593, 653.

<sup>4)</sup> Journal für pract. Chemie IX, 395.



**Kalkersalzen.** Man kann hinzufügen, dass die Gegenwart von 14 Procent in Wasser leicht löslicher Salze nicht weniger ungewöhnlich ist. Wackenroder\*) hat einen Blasenstein eines Pferdes analysirt, welcher bestand aus:

Kohlensaurer Kalkerde . . . . .	72,469
Kohlensaurer Talkerde . . . . .	3,522
Schwefelsaurer Kalkerde . . . . .	3,250
Basischer phosphorsaurer Kalkerde	1,916
Verhärtetem Blasenschleim . . . .	17,100
Wasser . . . . .	1,400
	<hr/>
	- 99,657.

Leber-Concrement.

Schübler und Michel\*\*) haben ein Concrement beschrieben, welches in einem Tumor cysticus an der Leber eines Menschen gefunden worden ist. Dieses Concrement hatte eine schöne rothe Farbe, wie Menthe, und bestand aus 0,25 eines gelblichen, in Aether löslichen, in Alkohol wenig löslichen, verseifbaren Fetts, und 0,75 eines rothen Farbstoffs mit einer geringen Menge eines in Alkohol löslichen, bräunlichen, schmierigen Fetts. Der rothe Farbstoff war offenbar eine krankhafte Veränderung des Gallenfarbstoffs. Er wird auf folgende Weise beschrieben: Rothes Pulver, welches in Wasser niedersinkt, gelb abfärbt, in der Wärme nicht schmilzt, sondern verkohlt und aufbrennt. Von Chlor und Schwefelwasserstoff wird es wenig angegriffen. Wasser, Alkohol, Aether, fette und flüchtige Oele wirken wenig darauf. Kochender Alkohol Alkohol und Terpenthinöl nehmen jedoch etwas

\*) Ann. der Pharmacie, XVIII, 159.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 378.

auf. Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure verbinden sich in der Wärme damit zu neutralen Verbindungen, die von Alkohol mit grüner Farbe aufgelöst werden. Mit Schwefelsäure liefert es eine braune Lösung, die durch den Einfluss der Luft grün, blau und am Ende blauroth wird. Wasser fällt die Lösung, der Niederschlag hat die Farbe der Flüssigkeit angenommen, und ist löslich in Alkohol, Alkali und Säuren; der Niederschlag enthält keine Schwefelsäure. Von Salpetersäure wird es mit brauner Farbe aufgelöst und zerstört. Kaustische Alkalien, auch Ammoniak, lösen es mit brauner oder gelbbrauner Farbe auf, die an der Luft grün wird. Durch Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure geht sie von grün ins Blaue und Rothe über: Das im Alkali Aufgelöste, welches auf Kosten der Luft blau geworden war, ist gänzlich dem Farbstoff der Galle ähnlich; es wird durch Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure mit grüner Farbe gefällt, von Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien mit derselben Farbe wieder aufgelöst, und nimmt von Salpetersäure eine bräunlich rosenrothe Farbe an.

Hopfer de L'Orme\*) hat in dem Fischöl, welches von Bergen in Norwegen kömmt, und in der Pharmacie Oleum jecoris aselli genannt wird, Jod gefunden.

v. Bibra\*\*) hat die Eier von einer grösseren ausländischen Schlangenart untersucht. Diese Eier hatten die Grösse von Hühnereiern, und wa-

*Thierstoffe  
von niedern  
Thierklassen  
Oleum jecoris  
aselli.*

*Schlangeneier.*

\*) Ann. der Pharm. XXI, 73.

\*\*) Journ. für pract. Chemie, VIII, 378.

ren mit einer weichen, aus einer Haut bestehenden Schale, welche sehr wenig kohlensäure Kalk-erde enthielt, umgeben. Die Schale wurde durch Salpetersäure roth, und die Säure färbte sich roth unter Entwicklung von Kohlensäuregas und Stickgas, ganz so, als wäre darin Harnsäure enthalten, mit dem Unterschiede, dass diese Farbe sich erst zeigte, wenn die Flüssigkeit neutral war. Das Eiweiss und das Eigelb stimmten nahe mit denen von Hühnereiern überein, das Gelbe gab aber mehr Oel, und ein farbloses Oel. So wohl diesea Oel, wie das Eiweiss wurden von Schwefelsäure roth gefärbt.

**Rohe Seide.** Mulder\*) hat die rohe Seide analysirt. Er fand, dass Wasser beim anhaltenden Kochen und nach so oftmaligem Erneuern, als es noch nach mehrstündigem Kochen die Eigenschaft erhielt, durch Galläpfelinfusion getrübt zu werden, etwa 23 Procent vom Gewicht der rohen Seide auszieht. Das dann ausgezogene ist ein Gemisch von coagulirtem Eiweiss und einer leimartigen Substanz, die jedoch nicht die Eigenschaft besitzt zu gelatiniren. Kochender Alkohol zieht sowohl aus der gekochten Seide, wie aus dem eingetrockneten Decoct eine geringe Menge eines gewöhnlichen Fetts aus, wobei aus der gelben rohen Seide zugleich ein rother Farbstoff ausgezogen wird. Die mit Alkohol ausgekochte Seide tritt, wenn sie mit Aether behandelt wird, an diesen eine sehr geringe Menge einer harzartigen, zähen und schlüpfrigen, fetten Substanz ab; darauf löst Essigsäure coagulirtes Eiweiss auf, und lässt die Seiden-

---

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 594.

fäden rein und farblos zurück. Die auf diese Weise ausgeführte Analyse gab folgendes Resultat:

	Gelbe Seide	Weisse Seide
Seidenfäden . . . . .	53,37	54,04
Leimartige Substanz . .	20,66	19,08
Eiweiss . . . . .	24,43	25,47
Gewöhnliches Fett . .	1,39	1,11
Harzartiges Fett . . .	0,10	0,30
Farbstoff . . . . .	0,05	0,00
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Dabei hat er die Natur dieser Körper genauer studirt.

Die *Seidenfaser* ist nach dieser Behandlung weicher und weniger glänzend wie gewöhnliche Seide, und ihre abgerissenen Enden theilen sich in feinere Fäden. Sie ist schwerer als Wasser, verbrennt mit Hörngeruch, und gibt bei der trocknen Destillation Ammoniak. Vor der gänzlichen Zersetzung schmilzt sie und bläht sich auf. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Beihülfe von Wärme zu einer hellbraunen, dickflüssigen Flüssigkeit, die beim Erwärmen schön roth wird, dann dunkelbraun und entwickelt schwefligsaures Gas. Die Auflösung der Seidenfaser in Schwefelsäure wird nicht durch Wasser gefällt, gibt aber mit Galläpfelinfusion einen reichlichen weissen Niederschlag. Alkali fällt das Aufgelöste aus der Säure und löst es wieder auf, wenn ein Ueberschuss davon hinzukommt. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird die Seidenfaser bei gewöhnlicher Temperatur ohne Farbe aufgelöst. In der Wärme wird die Lösung braun. Salpetersäure

löst sie auch auf und bildet damit in der Wärme Oxalsäure. Von der <sup>a</sup> und <sup>b</sup> Phosphorsäure wird sie erst in der Wärme aufgelöst, wobei die Lösung aber braun wird. Es ist schade, dass M u l d e r diese Verbindungen nicht genauer studirt hat, in welchen die Seidenfaser deutlich die Rolle einer Basis spielt, gleichwie Eiweiss und der Faserstoff des Bluts. Es ist wahrscheinlich, dass sie von den Säuren bei der Auflösung verändert wird, und dass z. B. das aus Schwefelsäure durch Kali gefällte in Essigsäure löslich ist, wenn gleich die Seide darin ganz unlöslich ist. Von kaustischem Kali wird sie, beim Kochen aufgelöst, durch Wasser so wie auch durch Säuren aber daraus wieder gefällt. Der Niederschlag ist flockig und besteht aus feinen Fäden. Die Seide ist in kohlensaurem Kali und in kaustischem Ammoniak unlöslich. Gleichwie Eiweiss und Faserstoff des Bluts enthält die Seidenfaser unverbrennliche Bestandtheile, die davon nicht abgeschieden werden können, bevor man sie nicht zerstört hat; sie bleiben dann nach ihrer Verbrennung in Gestalt von Asche zurück, und diese besteht aus Schwefel, Phosphor, Chlor, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen.

Die *leimähnliche Substanz* wird erhalten, wenn man den Rückstand, der beim Verdunsten des Decocts der Seide zur Trockne zurückbleibt, mit kaltem Wasser behandelt, worin sich dieselbe auflöst, während Eiweiss und wachsähnliche Substanz zurückbleiben. Nach Verdunstung des Wassers bleibt sie als eine durchscheinende, gelbliche, geruch- und geschmacklose Substanz zurück, die schwerer als Wasser und unveränderlich an

der Luft ist. Beim Erhitzen bläht sie sich auf, wird unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt, und lässt nach dem Verbrennen eine Asche zurück, die kohlen-saures Natron enthält. Sie löst sich leicht in Wasser, die bis zu einem gewissen Grade abgedunstete Lösung ist gelatinös und schleimig; in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist sie aber unlöslich. Die Lösung in Wasser fängt bald an zu faulen. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in der Kälte ohne Farbe aufgelöst. In der Wärme zersetzen sie sich einander. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt sie sich in Zucker, der auf die gewöhnliche Weise abgeschieden werden kann. Dieser Zucker ist schwerlöslich in kaltem Alkohol, und scheidet sich daher aus einer in der Siedhitze gesättigten Lösung ab, wenn man sie erkalten lässt. Durch Salpetersäure wird diese leimähnliche Substanz in Oxalsäure verwandelt. Wird sie in concentrirter Essigsäure aufgelöst, so gibt sie mit Cyaneisenkalium einen schönen grünen Niederschlag, der in mehr hinzugefügtem Wasser auflöslich ist. Eine Lösung in Wasser wird durch Alkohol, Galläpfelinfusion, Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxyd, Zinnchlorid, Chlor und Brom gefällt. Goldchlorid gibt einen gelben Niederschlag. Dagegen wird sie nicht gefällt durch Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd, Eisenchlorid und schwefelsaures Eisenoxyd.

Das *Erweiss* besitzt im Allgemeinen die Charactere des gewöhnlichen Erweisses. Seine Lösung in Essigsäure fühlt sich fettig an, und gibt mit Cyaneisenkalium einen schönen grünen, in

Wasser unlöslichen Niederschlag. In kaustischem Alkali, selbst Ammoniak, ist es löslich. Die *wachsähnliche Substanz* ist grau, leicht schmelzbar und brennbar. Sie wird von Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Auch wird sie von concentrirter Essigsäure und kaustischem Ammoniak aufgelöst. Durch Kochen mit Kalihydrat wird sie theilweise verseift, und beim Erkalten scheidet sich ein Theil wieder ab. Dieser Theil ist unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, löst sich aber beim Kochen darin auf, und hat also alle Aehnlichkeit mit dem Cerain aus Wachs.

Der *Farbstoff* ist in concentrirter Gestalt schön roth; er wird aus dem Alkohol-Decoct erhalten, worin er nach dem Absetzen des Wachses aufgelöst bleibt. Der Alkohol wird darauf bis zur Trockne verdunstet, das Harz und Fett aus dem Rückstande mit einer mässig starken Lösung von kaustischem Kali ausgezogen, wobei der Farbstoff schön roth zurückbleibt. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Durch Chlor und schweflige Säure wird er blasgelb, beinahe farblos.

*Seidensäure.* Mulder destillirte 100 Grammen roher Seide mit 50 Grammen Schwefelsäure und 5 Litern Wassers, bis  $\frac{3}{4}$  übergegangen waren. Das Destillat war sauer, und besass einen scharfen Geruch. Es wurde mit Barythydrat gesättigt und verdunstet, wobei wenig Barytsalz zurückblieb, welches mit Schwefelsäure dieselbe scharf riechende Säure concentrirter lieferte. Sie ist aller Vermuthung nach mit Natron verbunden in der leimähnlichen Substanz enthalten. Mit Alkalien und alkalischen Erden bildet sie lösliche

Salze, durch welche die Salze von Eisen, Kupfer, Quecksilber und Silber nicht getrübt werden. Diese Säure ist schon früher gefunden, ist aber nicht genauer beschrieben worden.

Mulder \*) hat die langen weissen Fäden, welche man oft im Herbst mehrere Fuss hoch vom Boden entfernt in der Luft schwebend findet, analysirt, und ihre Zusammensetzung mit der der Seide analog gefunden. Die Bestandtheile waren einerlei, ihre Verhältnisse aber verschieden. Er fand: 15,85 Fasersubstanz, 64,00 Eiweiss; 18,04 leimähnliche Substanz, und 2,71 Wachs und festes Fett. Die Fäden selbst enthielten, so wie sie aufgesammelt wurden, 16,6 Procent Feuchtigkeit.

Spinngewebe.

Bley und Hornung \*\*) haben mit der *Coccionella septempunctata* analytische Untersuchungen angestellt, aber diese Versuche haben nicht zu so bestimmten Resultaten geführt, dass ich hier davon einen Auszug machen könnte.

*Coccionella septempunctata*.

\*) Poggend Ann. XXXIX, 498.

\*\*) Journ. für pract. Chemie IX, 122.



## Geologie.

Keilhau's  
Theorie über  
den Granit.

Keilhau, welcher die Geologie schon mit so manchen schönen und genauen Beobachtungen über die Verhältnisse zwischen den Berührungen der ältesten Gebirgsarten mit den auf sie gelangten, in verschiedenen Perioden später hinzugekommenen, älteren und jüngeren Gebirgsarten bereichert hat, hat sich aus den gesammelten Erfahrungen über diese Verhältnisse, die oft auf die bizarrsten und unseren Erklärungen trotzendste Weise auftreten, eine Theorie über den Verlauf bei ihrer Entstehung zu bilden gesucht, welche er in dem ersten Bande des *Nytt Magazin for Naturvidenskaberne* bekannt gemacht hat, unter dem Titel: *Granitens och de öfriga så kallade massiva bergarters samt de kristalliserade skifferarternas teori*, bestehend aus Bruchstücken seiner Vorlesungen über Geologie bei der Universität zu Christiania.

Die norwegische geologische Schule, durch Esmark, ihren verdienstvollen Gründer, unmittelbar von Werner's Lehrstuhl in Freiburg entstanden, hat vorzugsweise Werner's Meinung über die Bildung der Gebirgsmassen theils durch Krystallisation, theils durch Niederschlagung aus Wasser gehuldigt. In dieser Lehre ist Keilhau gebildet, aber seine eigenen Beobachtungen haben ihn allmählig von ihrer handgreiflichen Unrichtig-

keit überzeugt, und sie mögte nunmehr wohl als vollkommen aufgegeben zu betrachten sein. An ihrer Stelle hat unter den Geologen die Lehre das allgemeine Bürgerrecht zu erhalten angefangen, dass die ältesten Gebirgsarten durch Erstarrung einer geschmolzenen Masse entstanden seien, dass diese Masse während ihrer ersten Erstarrungs-Epochen geborsten sei und sich zusammengezogen habe, dass durch die entstandenen Spalten neue geschmolzene Massen ausgepresst worden, und diese wieder über jenen erstarrt seien. Man nimmt an, und gewiss mit gültigen Gründen, dass diese erstarrte, gesprungene, und dadurch in ihrer Lage veränderten Masse anfänglich lange sehr heiss war; dass Wasser, dem grössten Theil nach gasförmig, den Erdball umgab, und einen Theil der Atmosphäre der Erde ausmachte, die sich unaufhörlich verdichtete und auf die heisse Oberfläche zurückfiel, wo sie aufs Neue ins Sieden gerieth, unter einem ungeheuren Druck ihres eignen Gases, und folglich bei einer viel höheren Temperatur, als bei welcher gegenwärtig das Wasser kocht, wieder Gasform annahm; und dass während dieses unaufhörlichen Platzregens von Wassertropfen von sehr hoher Temperatur, die Oberfläche des Erstarrten zerbröckelt, aufgelöst und zerstört wurde, wodurch sich dann diejenigen Gebirgsartenpulver bildeten, die nachher die lagerförmigen Bergarten, so wie auch unsere Erdschicht von Granitsand, Quarzsand u. s. w., ausmachten, und wovon ein bedeutender Theil zu zusammenhängenden, in Schichten gelagerten Massen zusammenhing. Diese zersprangen dann zugleich mit den darunter liegenden festeren Ge-

birgsarten, wobei neue geschmolzene Massen in den Spalten der erstarrten noch heissen Massen hervorbrachen, worin sie sich lange flüssig erhielten, in alle Risse und Oeffnungen eindringen, lose zusammenliegende Lager trennten, zwischen sie flossen und sie zufolge ihres geringeren specifischen Gewichts erhoben, dabei während des, durch die äusserst langsame Abkühlung lange fortdauernden glühenden Zustandes die Gebirgsarten, welche sie berührten, veränderten, und diese verändernde Einwirkung nach der verschiedenen Zeitlänge, welche das Geschmolzene zur Abkühlung bedurfte, verschieden weit erstreckten. Auf diese Weise, vermuthet man, sei der Uebergangskalk, welcher offenbar im Wasser erhärtet ist, in Marmor verwandelt worden, einen Zustand, welcher mit dem des Bergkalks fast gleich ist, wovon er sich hauptsächlich durch Feinheit der Körner unterscheidet. Auf diese Weise sieht man, wie der Trapp in noch späteren Perioden der Abkühlung der Erde die oberste Oberfläche der kohlenhaltigen Schieferlager, über welche er ausgeflossen ist, und welche durch Verbrennung der Kohle ihre Farbe von Schwarz in Roth oder hellgrau verändert haben, hart gebrannt hat. Aber diese Vorstellung umfasst nur einen kleinen Theil von den bei diesen Gelegenheiten wirkenden Ursachen, sie gibt keinen Begriff von der Herkunft der Uebergangsgebirgsarten, und noch weniger von den darauf gelagerten, welche von Vorgängen zeugen, deren Geschichte verloren ist und durch keine theoretische Speculation wieder hergestellt werden kann; denn der Verlauf von Begebenheiten, von denen wir nicht selbst Zeuge gewesen

sind, oder welche von Augenzeugen nicht für uns aufgezeichnet worden sind, ist und bleibt für uns verloren. Inzwischen liegen die letzteren hier ganz ausser unserem Zweck, wir haben es nur mit den Verhältnissen zu thun, welche in der Berührung der ältesten Gebirgsarten mit denen vorkommen, welche sich in den zunächst darauf folgenden Epochen gebildet haben.

Kaum zeigt irgend ein Land so merkwürdige und für die Beobachtung so zugängliche Verhältnisse dieser Berührungsoberflächen, wie Norwegen, und gewiss hat sie kein Geolog so genau beobachtet, wie Keilhau. Nachdem er gefunden hatte, dass sie auf das bestimmteste der neptunischen Ansicht, oder Werner's Gebirgsbildungs-Theorie durch Flüssigkeiten widersprechen, versuchte er, sie nach der eben in der Kürze angeführten, sogenannten plutonischen Ansicht zu erklären. Aber dabei traten ihm so viele Steine des Anstosses entgegen, dass er sich genöthigt sah, auch diese Theorie in Zweifel zu ziehen, und andere Auswege zur Erklärung der Erscheinungen zu versuchen. Nachdem er verschiedene von den Verhältnissen angeführt, die ihm am meisten mit den plutonischen Ansichten unvereinbar schienen, welche sich besonders bei den für plutonische Infiltrationen angesehenen Gebirgsarten zeigen, die in lagerförmiger Abwechselung mit offenbar nicht plutonischen angetroffen werden, wobei die Lager bisweilen sehr dünne vorkommen, mit mehreren Abwechselungen über einander, so wie auch die Ausdehnung der Verwandlung des Petrefacten führenden Uebergangskalks in Marmor, in grösserer Entfernung von

den pyrogenetischen Gebirgsarten, als bis zu welchem der angenommene erhitzte Zustand derselben vielleicht den Einfluss der Hitze erstreckt haben könnte, nebst vielen anderen Umständen, deren Anführung hier keinen Raum finden kann, kömmt er zu der theoretischen Ansicht, nach welcher er diese Erscheinungen besser zu erklären glaubt. Der Darstellung derselben lässt er jedoch die wahre und vielleicht unveränderlich bestehende Bemerkung vorangehen: „dass der Augenblick noch nicht gekommen sei, wo von dem, was man beobachte, völlige Rechenschaft abgelegt werden könne, und dass es also am natürlichsten sei, sich auf die Benutzung der Facta zu beschränken, welche den ersten Schritt zu einer Erklärung bilden können, und zwar so, wie diese Facta sind, ohne sich auf ihre entfernteren Ursachen einzulassen.“

Dieser erste Schritt zur Erklärung glaubt Keil h a u könne durch Anwendung der bekannten Kraft der Materie gethan werden, zu Folge welcher sich gleichartige Theile allmählig zusammenhäufen, ungefähr auf dieselbe Weise, wie sich beim Rösten gewisser, sehr armer Kupfererze das Metall an einigen Punkten innerhalb der gerösteten Masse ansammelt, und dass formlos abgesetzte Massen, welche krystallisirt erhalten werden können, mit der Zeit allmählig der Krystallisationskraft gehorchen, so dass sich ihre Theile einander nähern und Krystalle ausbilden. Auf diese Weise glaubt er sich auch der Lehren der Chemie bedienen zu können, um zu ermitteln, was bei der Entstehung der Gebirgsarten vorgegangen sei, und glaubt dass, da diese Wis-

senschaft noch weit entfernt wäre, die Grenzen zu erreichen, bis zu welchen sie erweitert werden könne, es erlaubt sein müsse, mit Speculationen dieser Erweiterung zuvorzukommen, dabei aber stets darauf aufmerksam sein müsse, dass die Speculation nichts anders annähme, als was die Chemie wahrscheinlich künftig bestätigen werde. In Betreff der eben angeführten Zusammenhäufungs- und Krystallisations-Kräfte, als hauptsächlichste Agentien bei der Bildung krystallisirter Mineralien und Gebirgsarten, hat Keilhau bereits vor längerer Zeit darzulegen gesucht \*), „dass für die Wirkungen dieser Kraft es nicht nöthig sei, dass einer der Körper, welcher hierbei dem wirksamen Einfluss der Krystallisationskraft unterworfen würde, sich im flüssigen oder gasförmigen Zustand befinden müsse, sondern dass im Gegentheil die starre (rigide) Gestalt die Bewegung der Materien nicht ausschliesse, und dass in Folge davon feste Theile, die in der erstarrten Masse des Erdballs enthalten sind, zufolge der Beweglichkeit der Grundmaterien innerhalb der rigiden Massen wesentliche Veränderungen haben erleiden können und noch immerfort erleiden.“ Ich werde nun mit seinen eignen Worten die Vorstellung anführen, die er sich über das Auftreten des Granits in der Uebergangsformation gemacht hat:

„Im Anfange der Uebergangszeit hatte das Urgebirge mit seinen erstarrten Lagern bereits eine Oberfläche, gleich dem Theil davon, welcher jetzt zu Tage liegt. Auf dieser Oberfläche wur-

---

\*) Poggend. Ann. XIV, 314.

den, während der Bedeckung vom Meere, die Grundstoffe zur Bildung von Thonschiefer, Kalkstein und Sandstein, abgesetzt; und in einer grossen Ausdehnung, wenigstens in etwas grösserer, als der Umfang der nun vorhandenen Uebergangs-Gegenden, wurde das Grundgebirge mit neugebildeten, lagerförmigen Massen bedeckt. Diese erlitten dann Umstürzungen, wir wissen nicht, auf welche Weise. Nun begannen grosse Antheile dieser Gebirgslager durch stille Processe sich zu festeren Gebirgsarten umzugestalten, und Stellen, wo wir, wenn dieses nicht eintraf, den Thonschiefer vorherrschend finden würden, wurden in Granit und Syenit verwandelt, und an Stellen, wo sonst der Sandstein die Hauptmasse war, entstand der Porphyr. Nichts ist mehr in die Augen fallend, als die erst erwähnte Art von Verwandlung an den Stellen, wo eine allmählig abnehmende Granitbildung bis in die petrefactenführenden, lagerförmigen Gebirgsarten verfolgt werden kann; wenn dagegen die Beweiskraft dieser Fälle aus dem Grunde, dass an andern Stellen scharfe Grenzen und Feldspaths-Ramificationen in den Schieferarten vorkommen, demjenigen Beobachter zu gering erscheinen sollte, welcher sich nicht erinnert, dass genau dasselbe auch im Dolomit vorkommt, so bekommt doch der Beweis seine Gültigkeit wieder, bei der Beobachtung der grösseren und kleineren Schiefermassen, die mit unveränderter Lagerung und Textur in den krystallinischen Gebirgsarten liegen, so wie auch der kleinen, ganz isolirten Granit-Entwickelungen, welche an der Seite der grösseren massiven vorkommen. “

Keilhau nimmt ferner an, dass eine solche Krystallisationskraft an den Stellen, wo der nun erwähnte Granitbildungsprocess entwickelt ist, angefangen habe, den Uebergangskalk in Marmor zu verwandeln, und seine Meinung über die Entstehung von Gneis und Glimmerschiefer ist, dass diese Gebirgsarten durch ruhige umschaffende Processe entstanden seien, ganz analog mit denen, welche den Granit und die übrigen krystallinischen Gebilde, in welchen die Schiefer- oder Lager-Form bei dem ursprünglichen Material verloren gegangen ist, hervorgebracht hat.

Aber Keilhau hat sich nicht die Schwierigkeiten verborgen, welche bei dem Versuche, diese Theorie durchzuführen, entgegen traten. Eine von diesen besteht darin, dass der Thonschiefer nicht alle die Bestandtheile enthält, woraus der Granit und Syenit gebildet wird, und der Sandstein noch weniger die des Porphyrs, so wie auch die übrigen Bestandtheile ausserdem nicht in solchen Verhältnissen darin enthalten sind, dass man nach chemischen Ansichten die Möglichkeit der angenommenen Umbildungs-Processe begreifen kann. Aber diese Schwierigkeit hat er mit der vorhin angeführten Voraussetzung zu beseitigen gesucht, dass, wenn die Lehren der Chemie nicht ausreichen, es erlaubt sei, ihnen vorzugreifen. Man hat die Idee gehabt, dass die Grundstoffe in der Natur nicht so mannigfaltig seien, als wir nun anzunehmen genöthigt sind; man könnte dann vermuthen, dass die geringere Anzahl wirklicher Elemente in anderen Verhältnissen umgesetzt werden kann, zur Bildung anderer Körper, und Keilhau hält die Annahme einer solchen „Um-



wandlung“ (Omtuskning) für wahrscheinlicher, als dass ein neues Material diesen Regionen für die umbildende Wirksamkeit von Aussen zugeführt worden sei. Ein anderer, Schwierigkeiten mit sich führender Umstand sind die Gänge von Grünstein, in welchen Bruchstücke von Gneis, und im Allgemeinen von der Gebirgsart, welche die Wände der Gänge bildet, gefunden werden. Diese stimmen mit der Vorstellung von einer geschmolzenen, von unten herauf gepressten Masse überein, in welche Stücke von der umgebenden Bergart gefallen und von der erstarrenden Masse umschlossen worden wären. „Ich gestehe gern ein,“ fügt Keilhau hinzu, „dass die theoretische Schwierigkeit, auf die man hier stösst, bedeutend ist; wenn sie aber auch für gewisse Fälle ganz unübersteiglich sein mögte, so finde ich doch darin keinen hinreichenden Grund, die dargestellten Ansichten zu verlassen, und sich zu solchen (d. h. zu den plutonischen) zu wenden, die nicht durch eine, sondern durch zahlreiche Beobachtungen als fehlerhaft und unzureichend sich erwiesen.“ Er besteht übrigens darauf, dass diese Ansichten nicht beabsichtigten, andere auszuschliessen, und dass es möglich wäre, dass sie den Ansichten über plutonische Bildungen zur Seite gestellt werden müssten. Keilhau schliesst mit einer den philosophischen Systemen unserer Zeit entlehnten höheren Ansicht in folgenden Ausdrücken: „Es würde doch ein weit schöneres Resultat von Forschung werden, wenn man glauben könnte, dass auch die Erdmassen in jeder Zeit das Vermögen besitzen, zu grösserer Vollkommenheit fortzuschreiten, und dass die Entwicklung des

Individuellen von dem chaotischen in ihnen beständig fortgehen könne, statt dass man sonst in dem Erdkörper einen Kadaver erblickt, in welchem alle Processe nur auf ein Rückschreiten auf chemische Auflösung und auf mechanischen Ruin hinweisen.“

Ich habe nun so zusammengezogen, wie möglich, Keilhau's Ansicht mitgetheilt, und ich würde darüber mein Amt als Referent nicht erstreckt haben, wenn nicht Keilhau in das Urtheil von mir als Chemiker das Vertrauen gesetzt, und mich aufgefordert hätte, in diesem Jahresberichte mitzutheilen, wie ich von chemischen Gesichtspunkten aus die von ihm versuchte Erklärung betrachte.

Mit Bezeugung meiner ausgezeichneten Achtung für diesen verdienstvollen Geologen, muss ich es jedoch bedauern, dass ich seinen Ansichten über diesen Gegenstand nicht beitreten kann. Die von ihm als wirkende Ursache erwähnte Kraft existirt gewiss, und muss also, gleichwie die übrigen Kräfte der Materie, bei geologischen Bildungen mitwirkend sein; allein sie spielt dabei, aller Wahrscheinlichkeit nach, eine sehr untergeordnete Rolle, da sie eine geringe Energie hat, und die Umstände, unter welchen sie wirksam wird, sehr beschränkt sind. Diese Umstände bestehen in einem flüssigen, oder doch wenigstens weichen Zustande der Masse, entstanden entweder durch den Einfluss von Flüssigkeit oder von Wärme. Gewiss gibt es Fälle, wo sie in Körpern von geringer Solidität wirksam wird, d. h. wo die Cohäsionskraft schwach ist, z. B., wenn die gelben Krystalle von Quecksilberjodid

nach schwachem Ritzen wieder roth werden und in der relativen Lage der kleinsten Theilchen eine Umsetzung erleiden, und wenn gewisse Krystalle im Innern von einer Grundform zu einer anderen übergehen; aber dabei erfolgt keine Versetzung der Theile von einer Stelle zu einer anderen; die äusseren Konturen erhalten sich, und der im Innern umgesetzte Krystall behält seine Winkel und Ecken eben so scharf, wie zuvor. Die Wirkungen sind also auf die nächste Berührung beschränkt, und werden in den festen Körpern von keiner Ortsveränderung begleitet. Kein Umstand scheint dafür zu sprechen, dass diese Kraft in geologischen Fällen in anderer Ordnung, d. h. auf weiteren Abstand, wirken, oder grösseren Widerstand aufheben kann, wie bei chemischen Versuchen im Kleinen. Glas, welches einige wenige Stunden lang durch Hitze erweicht erhalten wird, geht dabei in Reaumur's Porcellan über, d. h. die Bestandtheile folgen der Krystallisationskraft bis zu einem gewissen, wenn auch nur unvollkommenen Grade; das Glas aber, woraus die bis auf unsere Zeit erhaltenen römischen Pokale und Flaschen, und die Glasperlen von Mumien aus Theben bestehen, ist nach 2 bis 3 Jahrtausenden noch Glas. Wenn nach der Hypothese, der Thonschiefer durch den Granitbildungs-Process Granit und Syenit gebildet hat, und der Sandstein durch dieselbe chemische Kraft den Porphyr, die Bestandtheile in dem Material der Qualität und Quantität nach aber nicht dieselben sind, wie in den Producten, so ist dieses, meines Erachtens, ein *entscheidender Beweis* gegen die Richtigkeit der Hypothese. Es ist ein Irr-

thum, zu glauben, man könne die Naturverhältnisse, welche die Wissenschaft nicht dargelegt hat, durch Speculation substituiren, und dieser Irrthum wird noch bedeutender, wenn die Speculation etwas voraussetzt, was den Grundlehren der Wissenschaft widerstreitend ist. Jeder Schritt ausserhalb dem sicheren Gebiet der Wissenschaft ist nichts anderes, als eine Fiction, deren Unrichtigkeit von der Wissenschaft gewöhnlich dargelegt wird. Bei Behandlung solcher Gegenstände für unsere Forschungen, zu deren Erklärung der gegenwärtige Standpunkt der Wissenschaft unzureichend ist, liegt mehr wissenschaftliche Klarheit darin, vollkommen einzusehen, was nicht erklärt werden kann, als darin, mit Suppositionen der Wissenschaft vorzugreifen. Wir können nicht weiter kommen, als zu begreifen, was verstanden werden kann, und einzusehen, was wir nicht verstehen können. Was die Grünsteingänge mit eingefallenen und eingeschlossenen Stücken von Gneis betrifft, so werden sie einfach und klar von der sogenannten plutonischen Ansicht erklärt, für welche die Existenz der Vulkane unserer Zeit, die überall regelmässig nach Innen zunehmende Wärme des Erdballs, so wie das noch fortfahrende Zusammenschrumpfen der erstarrten Rinde, d. h. die allmählig erfolgende Erhebung gewisser, und Senkung anderer Gegenden, so viele redende Beweise liefern. Dadurch wird die neu versuchte Erklärung kein Bedürfniss, auch wenn sie nicht zugleich die wissenschaftlichen Beweise ihrer Unrichtigkeit enthielte; denn ist der Grünstein im flüssigen Zustand von unten heraufgeschoben, so ist dasselbe mit dem

Granit, Syenit und Porphyr der Fall gewesen. Zeigen die letzteren Einmengungen in den darüber liegenden, nicht auf dieselbe Weise hinzugekommenen Gebirgsarten, welcher Einmengungen mechanisches Hinzukommen unserer Erklärung zu trotzen scheint, so schliesst dieses Unvermögen, dabei den mechanischen Verlauf richtig einzusehen, keinen Beweis gegen die Grundidee ein, dass sie in flüssigem Zustand von unten hervorgekommen seien. Wer möchte es wohl unternehmen, die Bildung der oft so höchst phantastischen Formen der Schneefelder zu erklären, fragt Sefström in seinen vortrefflichen Untersuchungen über die Herkunft der Gerölle. Dass der Schneefall und der Sturm die Hauptagentien dabei waren, wissen wir alle. Die Nebenumstände, die bei der Bildung der Form der Felder wirken, entgehen uns gewöhnlich; aber dies ist kein Grund, deswegen an dem Schneefall und an dem Sturm zu zweifeln.

Was endlich die Idee anbetrifft, dass das Resultat der Forschungen schöner wäre, wenn die Erde dadurch in der Vervollkommnung fortschreitend gefunden würde, anstatt, gleich einem Kadaver durch chemische Auflösung und mechanischen Ruin ihrer Zerstörung entgegen zu gehen, so legt sie nichts in die Wagschale dafür oder dagegen. Mehrere Geologen äussern allerdings die Vermuthung, dass das, was wir Erdrevolutionen nennen, nichts anders gewesen sei, als langsam fortschreitende Folgen von Verhältnissen, welche noch täglich einwirken. Für mich ist eine solche Ansicht nicht begreiflich. Unsere Forschungen setzen ausser Zweifel, dass die Erde

in verschiedenen Epochen ihres Daseins von lebenden Wesen bewohnt gewesen ist, die nun nicht mehr vorhanden sind, und dass dagegen die, welche jetzt vorhanden sind, damals nicht da waren. Unter den letzteren befindet sich der Mensch. Die Erde hatte schon lange existirt, und die Ordnung der nun vorhandenen Dinge war entweder vor ihm eingetreten, oder wahrscheinlicher bei seinem Auftreten entstanden. Versuchen wir einen Augenblick, den Prinzipien unserer Wissenschaften gemäss auszumitteln, wie die ersten Menschen und die ersten Thiere unserer Epoche auf die Erde gekommen sind. Es bedarf nicht vielen Nachdenkens, sich davon zu überzeugen, dass dieses absolut unmöglich ist. Der Erdball ist damals Einflüssen ausgesetzt gewesen, deren Erforschung auf einer Wissenschaft beruht, für welche der Schöpfer der Natur unsern Verstands-Organen kein Fassungsvermögen gab. Unsere theologischen Urkunden sagen, dass Gott den Menschen und die Thiere geschaffen habe, dieses ist ein bildlicher Ausdruck für Verhältnisse, die wir nicht begreifen, und in Betreff welcher es meiner Meinung nach keine richtigere Philosophie gibt, als sich mit dieser bildlichen Idee zu begnügen. Die Geologie zeigt uns Merkmale von dem, was sich zugetragen hat; zu dem, was sich einmal ereignen kann, gibt sie uns zu vermuthen keine Anleitung, aber auch keinen Grund für eine Ueberzeugung, dass etwas Aehnliches nicht ferner statt haben könne.

Forchhammer\*) hat eine allgemeine Ueber- Dänemarks

---

\*) Danmarks geognostiske forhold, forsaad vidt som de Åre

geognostische Verhältnisse.

sicht von Dänemarks geognostischen Verhältnissen geliefert. Wiewohl die geologische Beschaffenheit anderer Stellen und Länder, als die des Vaterlandes, nicht zum Plan dieses Berichts gehört, so hat doch die Uebereinstimmung Dänemarks in dieser Beziehung mit dem südlichsten Theil von Schweden auch für Schonens Geognosie, dieser mit klaren, geologischen Ansichten erfüllten, kleinen Schrift, ein so grosses Interesse gegeben, dass ich hier darüber berichten zu müssen glaubte.

In den dänischen Staaten liegt die *Urformation* nur auf Bornholm entblösst. Sie nimmt mehr als die Hälfte der Insel ein, deren südöstlicher Theil von Uebergangsformation, und deren südwestlicher Theil von Kohlenformation mit Grünsand ausgemacht wird. Trapp, Porphyr und Basalt fehlen darin gänzlich. Bei Anführung der Einzelheiten der *Uebergangsformation* geht Forchhammer in eine Hypothese über ihre Bildung ein, welche ich hier in der Kürze anführen will: in dem Sandstein haben wir körnigen Quarz; in dem grünen Schiefer körnigen Quarz, chemisch abgeschiedene Kieselerde, Thon und Glimmer; in dem Thonschiefer Thon, Glimmer und Kiesel; daneben ist in allen Eisenoxyd, und in den jüngeren Gliedern der Formation Kalk und Bitumen enthalten. Es ist allgemein angenommen worden, dass diese vom zerstörten Urgebirge herrühren. Der Sandstein rührt dann von dessen Quarz her, welcher in Körner verwandelt worden ist, die

---

aftaengige af Dannelseer, der Åre sluttede; fremstillede i et Indbydelseskraft till Reformationsfesten d. 14. Nov. 1835 af Dr. Georg Forchhammer, overord. Prof. i mineralogien. Kjöbenhavn.

darauf zusammengebacken sind. Die hier und da vorkommenden Körner von blättrigem, rothen Feldspath, welcher sich erhalten hat, zeigen an, dass sie von zerstörtem Granit-Gneis herrühren. Der Feldspath ist während der Zerstörungs-Epoche grösstentheils zersetzt worden in Thon,  $A^{\theta} S^4 + 2Aq.$ , welcher fein zertheilt wurde, und in  $KS^8$ , welches sich in dem einwirkenden, vielleicht viel über  $+100^{\circ}$  erhitzten Wasser auflöste, woraus dann eine grössere Portion Kieselerde mit Leichtigkeit ausgeschieden wurde. Das Quarzpulver, welches am grössten ist, hat sich zuerst gesammelt; der fein zertheilte Glimmer und Thon haben sich entweder oben auf gelagert, oder sind, wenn die Flüssigkeit in Bewegung war, weiter davon weggeführt worden. Erst gegen das Ende dieser Processe, nachdem das Wasser in Ruhe gekommen war, konnten darin Thiere leben, und konnte das am feinsten Zertheilte abgesetzt werden. Daher wird Bitumen und Kalk erst in dem Thonschiefer angetroffen. Forchhammer glaubt, dass, wenn die letzterwähnten dem Thonschiefer in grösserer Menge eingemischt werden, das Bitumen sich mit dem Thon vereinige zu Alaunschiefer, und die Kalkerde abgeschieden werde, und dass die getrennten Lager von Alaunschiefer und Uebergangskalk durch chemische Ausscheidung des Kalks entstanden seien. Für die Entstehung der älteren lagerförmigen Gebirgsarten passt diese Theorie allerdings, für die mechanische und chemische Zerstörung älterer Gebirgsarten sehr wohl; aber für die Lager, welche die drei ersten Schichten in der Uebergangsbildung ausmachen, wird sie unzureichend. Die Masse



des Kalks darin ist weit grösser, als dem entspricht, was das zerstörte Granitgebirge, mit sparsam eingeschlossenen Bergkalkslagern, hervorbringen konnte, und die Kohle, oder richtiger die Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Alaunschiefer kann nicht von dem Urgebirge hergeleitet werden, worin sie jetzt nur als eine Seltenheit gefunden wird; sie würde, wenn sie in den vorhergehenden Perioden der Existenz der Erde darin enthalten gewesen wäre, in Kohlensäure und Wasser verwandelt worden sein. Hieraus ist es klar, dass die Entstehung und Absetzung der Uebergangslager in den damaligen Bassins der Erdoberfläche, so wie auch der Thiere und Pflanzen, welche darin gefunden werden, von einer ausserordentlichen allgemeinen Begebenheit herkommen, deren Geschichte so verloren ist, dass, wenn sie auch zufällig von Jemand richtig vermuthet würde, dennoch die Mittel fehlen, sie als richtig anzuerkennen.

Die *Kohlenformation* nimmt auf Bornholm etwa eine dänische Quadratmeile ein. Sie scheint unmittelbar auf dem Urgebirge zu liegen, obwohl dieses nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte; weil man nirgends Gelegenheit hatte, die untere Berührungsfläche zu untersuchen. Diese Formation wird von eisenhaltigem Sand und Sandstein, Steinkohlen-Eisenerz, weissem Sand, Thonlagern, Kohle und auf einigen wenigen Stellen von einer Schicht von Kalk ausgemacht. Der Thon wird zu Fayence angewandt. Die Kohlen sind sehr trocken mit sehr wenig Bitumen, sie werden aber mit denen von Höganäs in Schonen, die ein Mittelding zwischen Steinkohle und Braun-

kohle zu sein scheinen, für identisch gehalten. Ungeachtet des Mangels aller Zeichen einer plutonischen Einwirkung, ist das Lager in dieser Formation sehr zerbrochen und aus seiner ursprünglichen ebenen Lage verrückt, wahrscheinlich durch Hebungen von unten. Auch über diese Formation hat Forchhammer theoretische Betrachtungen mitgetheilt: „Die Bestandtheile der Formation,“ sagt er, „sind Sand und Sandstein mit weissem Glimmer, Thon, Eisenoxyd, Kohle und äusserst wenigem Kalk. Ich habe den hierhergehörenden Thon von Veslingsbye untersucht; er besteht aus Kaolin, wenig Glimmer, viel freier Kieselerde, Eisenoxyd und Titanoxyd. Ich habe dargethan, dass der Kaolin von Orthoclas, also von Granitgneis, herrührt; dass er Ceroxyd enthält, und also von dem scandinavischen Orthoclas herrührt, welcher dieses Metalloxyd \*) enthält; dass der Glimmer von derselben Gebirgsart herrührt, und dass das Eisenoxyd und Titanoxyd ihren Ursprung vom Titaneisen haben, welches nicht selten in dem Granitgneis von Bornholm angetroffen wird. Der Sandstein enthält Sand von dem Quarz des Granit-Gneis, und Eisen von der Hornblende und dem magnetischen Eisenerze in dem Granitgneis und Grünstein. Der Glimmer

---

\*) Wenn hiermit das verstanden wird, was wir Natronspodumen nennen und was Fuchs Porcellianspath nennt, welchem Breithaupt den Namen Orthoclas gegeben hat, so ist uns bei der Analyse dieses Minerals dieser Bestandtheil hier gänzlich entgangen. Der reinere Natronspodumen ist immer schneeweiss und enthält eine so geringe Spur von Eisenoxyd, dass es bei den Mengen, die zu einer Analyse angewandt werden, eine sichere Prüfung auf Cerium nicht gestattet.

aber, welcher darin vorkommt, verdient eine besondere Aufmerksamkeit. Er ist entweder ein Product von dem Glimmer des Granitgneis, oder neugebildet. Er ist vollkommen farblos, kommt in grosser Menge vor und enthält Kali. In dem Granitgneis kömmt aber kein farbloser Glimmer vor, weder auf Bornholm noch in Schonen. Gewisse Glimmerschieferarten bestehen wohl aus einem farblosen Glimmer, aber der Glimmerschiefer fehlt in diesen Gegenden gänzlich. Man kann nicht annehmen, dass der gefärbte Glimmer des Granits durch eine fremde Einwirkung seinen Eisengehalt verloren habe, weil,“ fügt er hinzu, „wenn in dem gewöhnlichen gefärbten Glimmer, auf welchen Säuren nicht einwirken, das Eisen in Schwefeleisen verwandelt wird durch Schwefelwasserstoff, der Glimmer von den schwächsten Säuren aufgelöst wird. Der Glimmer ist mithin in diesen neuen Sand- und Thonformationen eine ursprüngliche Bildung, welche sie immer begleitet, und welche auf nassem Wege vor sich gegangen ist.“ Forchhammer erklärt seinen Ursprung so, dass die Lösung von  $K_2SiO_3$ , welches bei der Bildung des Porcellanthons auf Kosten des Orthoclas und Feldspaths entsteht, allmählig einen Theil ihrer Kieselerde als Sand absetzt und dass das Uebrige mit Thonerde, Kalkerde, Talkerde und Eisenoxydul den Glimmer bildet, welcher ausgefällt wird. Diese Erklärung ist geistreich; möglicherweise ist sie nicht die rechte, aber sie verdient immer Aufmerksamkeit. Auch über die Bildung der Steinkohlen und der sie begleitenden eignen Eisenerze hat Forchhammer sich eine Vorstellung zu machen ge-

sucht. Seiner Meinung nach ist sie der Bildung der Torfmoore ähnlich gewesen, auf deren Grund häufig ein Lager von Sumpferz vorkommt. Die Moose, woraus der Torf gebildet wird, vegetiren in der Oberfläche der Torfmoore, während deren abgestorbene Theile sich mit jedem Jahre mehr und mehr senken und Torfsubstanz bilden. Die Humussäure darin löst und reducirt das Eisenoxyd zu Eisenoxydul in allen den Erdschichten, in welche die Flüssigkeit eindringt; das Oxydulsalz verwandelt sich hierauf in Berührung mit der Luft in der Oberfläche des Moorwassers in Oxydhydrat, welches durch die aufgeschlämmte Torfsubstanz zu Boden fällt, und sich da allmählig zu einem Lager von Sumpferz ansammelt (Vergl. S. 210.) Wird darauf das Lager von Sand und Thon, welches das Torflager bedeckt, niedergeschlämmt, und verwandeln hierauf von unten herauf erfolgende plutonische Einwirkungen die Torfmasse in eine zusammengesinterte Kohle, so hat man eine Vorstellung, wie es vielleicht mit der Bildung der Steinkohlen zugegangen ist. Diese theoretische Darstellung hat gewiss ihre schwierigen Punkte, zu welchen vorzüglich gehört die Ausfällung des Eisens in Gestalt von Oxydhydrat aus derselben Flüssigkeit, die an anderen Stellen das Eisenoxyd zu Oxydulsalz auflöst; so wie auch der, dass bei der Bildung des Steinkohlen-Eisenerzes aus Sumpferz durch unterirdische Hitze, die den Torf halb verkohlt, kohlen-saures Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat gebildet werden oder sich in dem Eisenerze erhalten müssten. In unsern theoretischen Speculationen dieser Art bleibt aber gewöhnlich ein oder der andere

Hacken übrig, der zeigt, dass wir das Rechte noch nicht erreichen können, wenn es auch glückt, uns demselben zu nähern.

Von den jetzt erwähnten Formationen kommen in den übrigen dänischen Ländern keine vor, mit Ausnahme einer Fortsetzung des Höganäs'schen Kohlenlagers auf der nördlichen Küste von Seeland. Die sonst in Dänemark vorkommenden Formationen sind:

1. *Die Kreideformation.* Zu dieser rechnet er:

a) Den *Grünsand* und die *graue Kreide* auf Bornholm und in Schonen.

b) Den *Saltholmkalk*, eine eigenthümliche Art Kalkstein, die in ihren tieferen Schichten eine solche Härte erreicht, dass man sie auf Bornholm zu geschliffenen Steinplatten anzuwenden versucht hat. Dieses Lager fängt an bei Torp in Schonen, geht durch Limhamn über nach Saltholm. Es streicht unter Kopenhagen über Seeland, und setzt sich wahrscheinlich unter dem Meer bis zu der Höhe von Sangstrup auf Jütland, wo es wieder angetroffen wird, fort.

c) Die *Zeichenkreide*, welche einen Strich bildet, der südlich an dem vorhergehenden quer über Seeland in nordwestlicher Richtung geht, und sich über Jütland in derselben Richtung fortsetzt.

d) *Faxø - Kalk*, bildet südlich von der vorhergehenden einen Erdstrich, der in derselben Richtung über Seeland und Jütland streicht, auf deren westlichen Seiten er sich bedeutend ausbreitet.

Die *Zeichenkreide* liegt im Allgemeinen in ihrer ersten Lage unverrückt, aber auf Rügen (bei

Arcona und Jasmund), auf Møen, an einigen Stellen auf Seeland und an dem westlichen Rand von Jütland, wird sie in einem aufgebrochenen, mit Geröllen-Formation, Sand und Thon unregelmässig gemischten Lager angetroffen. Diese Punkte liegen alle in einer Linie, nahe an und parallel mit der südlichen Grenzlinie des Faxö-Kalks, und scheinen anzudeuten, dass die Unordnung die Folge einer in dieser Richtung fortlaufenden Hebung von unten sei. Forchhammer theilt eine Menge sehr aufklärender Holzschnitte mit, die zeigen, wie die Lager gestört und umgewälzt sind. Da, wo die Zeichenkreide unverrückt geblieben ist, scheint, sie überall mit einer sehr dünnen Lage von Thon bedeckt zu sein, und oben auf diesem liegt auf Stevnsklippen Faxö-Kalk, auf diesem wieder Limsten, und zu oberst ein Kalk-Conglomerat.

Ueber die Entstehung der Zeichenkreide wirft Forchhammer die Vermuthung auf, dass sie das Product von zu Staubkalk zerfallenen Schalen von Schalenthieren sei, und dass die ganzen Schalen, welche hier und da in der Kreide angetroffen werden, ganz hineingefallen und durch Einschliessung erhalten worden seien. Sicher ist, dass die dem Bleiweiss ähnliche Form, in welcher der kohlen saure Kalk in der Kreide vorkömmt, ein seltenes Auftreten ist, die durch Kunst nicht nachgemacht werden kann, und einen ganz eigenthümlichen Process bei der Bildung der Kreide voraussetzt. Sie von Schalenthieren herzuleiten scheint nun weniger unwahrscheinlich, als vorher, seitdem wir durch Ehrenberg's gleich zu erwähnende Entdeckung, wissen, dass ganze

Lager von Kieselmehl gefunden werden, die aus lauter Panzern von Infusionsthierchen ausgemacht werden.

2. *Moe-Formation* nennt Forchhammer eine ihrer Ausdehnung nach geringe Formation, die westlich neben Limfjorden auf Jütland, umgeben von der vorhergehenden, vorkömmt, und aus schwarzem, plastischen Thon, weissem, schiefrigen Thon, einem sehr losen Sandstein, einem Lager von hydraulischem Kalk, welcher viel kohlenaures Eisen und Mangan enthält, und endlich einem schwarzen, sandreichen Kalkstein besteht. Beinahe in jedem Thon dieser Formation hat man Spuren von Kohle gefunden, wodurch Bohrversuche nach Kohlen veranlasst wurden, die jedoch ohne Resultat geblieben sind.

3. Die *Gerölle-Formation*, sie macht das oberste Lager aus auf der südlichen Hälfte von Seeland, auf Fyen, den Inseln und der westlichen Hälfte von Jütland, mit Ausnahme des Erdstrichs, welcher quer über den nördlichen Theil von Jütland aus Gliedern der Kreideformation gebildet wird. Sie ist hier dieselbe, wie bei uns. Forchhammer sucht sich einen Begriff über ihre Entstehung zu machen. Er rechnet die Geschiebe zu derselben Formation, was wahrscheinlich nicht richtig ist; denn sie haben ihre Bruchflächen und Kanten behalten, ohne andere Abrundung, als die, welche die südöstlichen Seiten von anstehendem Gestein zeigen, die durch den Einfluss der Atmosphäre und der Moos-Vegetationen entstanden sind. Sie liegen ausserdem stets oben auf, selten nur sehr wenig in die Erdschicht, auf welcher sie ruhen, eingedrückt. Hausmann hat

schon vor mehr als 30 Jahren beobachtet, dass sie oft zu oberst auf den Rücken und den Seiten der Gerölle-Åsar vorkommen, woraus es klar ist, dass ihr Niederfallen erfolgt ist, nachdem die Gerölle-Formation ihre gegenwärtige Fläche schon erhalten hatte. Die bisweilen sehr grossen Steine, welche in den Gerölle-Åsar angetroffen werden, sind dagegen immer rund geschliffen, und zeigen daher, dass sie gerollt worden sind. Forchhammer findet in der Aehnlichkeit des Granits in diesen Geröllen mit dem Granit von Skandinavien alle Veranlassung, der Vermuthung beizutreten, dass sie ursprünglich davon ausgegangen seien. Den Thon der Gerölle-Formation fand er ebenfalls ceriumhaltig. Forchhammer denkt sich die Entstehung der Gerölle-Formation durch wellenförmige Hebung und Senkung der Berge, die durch plutonische Einwirkungen von unten verursacht wären, wodurch die zerbrochenen Massen in dem umgebenden Meere gerollt worden seien. Wahrscheinlich werden Sefströms Untersuchungen (Jahresb. 1837, S. 393) über diese eigenthümliche geologische Erscheinung einmal mehr Licht verbreiten.

4. Die *Ahlformation*. Mit diesem Namen bezeichnet er ein Lager von einem besonders unfruchtbaren Sand, was wir Mo oder Pinmo nennen, welches von dem südlichen Rand der Kreideformation der Länge nach die westliche Hälfte von Jütland bedeckt. An den Küsten wird er von Alluvium begrenzt. Er enthält sehr viel Holzkohle, aber keine Einmengungen der Gerölle-Formation, die er möglicherweise bedeckt, indem er eine grosse, ungeheure Ebene bildet, ohne



Erhöhungen und andere Vertiefungen, als Ausschwemmungen durch Wasser.

Daneben kommen in Dänemark hier und da kleine Formationen von 5. *Kalktuff* vor, vermuthlich abgesetzt aus Quellwassern, gleichwie der bei Benestad und auf einigen anderen Stellen in Schonen, so wie auf einer und der anderen Stelle 6. *ein wenig Gyps* und *Salz*, z. B. bei Segeberg.

Mathematische Theorie für geologische Erhebungen.

Hopkins\*) hat die mathematischen Gesetze darzulegen gesucht, nach welchen die geologischen Erhebungen und die sie begleitenden Spalten mit den dazu gehörigen Verhältnissen hervor gebracht worden sind. In Betreff dieser Arbeit kann ich nur auf die Abhandlung verweisen, was ich auch in Rücksicht auf Boasé's \*\*) Bemerkungen über Hopkins's Ideen, und Hopkins's \*\*\*) Antwort darauf thun muss.

Im Allgemeinen kann angeführt werden, dass Hopkins's Resultate darauf hinausgehen, dass bei dem durch Hebung von unten verursachten Bersten zwei Systeme von Spalten entstehen mussten, die, mit einer gewissen Approximation zur Geradlinigkeit, sich einander rechtwinklig oder nahe so schneiden, und dass parallele Sprünge gleichzeitig hätten entstehen müssen.

Gänge.

Henwood †) hat die in den Gängen vorkommenden Erscheinungen abgehandelt, und die Theorien beleuchtet, durch welche man deren Entstehung zu erklären versucht hat. Zu den Umständen, welche der gewöhnlichen und meiner An-

\*) L. and E. Phil. Mag. VIII, 227, 272, 357.

\*\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 4.

\*\*\*) L. and E. Phil. Mag. IX, 171, 366.

†) Ed. New Phil. Journ. XXII, 152.

sicht nach wahrscheinlichsten Meinung, zufolge welcher sie Sprünge sind, die früher oder später nach der Bildung mit liquiden Massen gefüllt wurden, die darin erstarrten, zu widersprechen scheinen, gehört der, dass wenn ein Gang durch mehrere, über oder neben einander gelagerte Formationen von Gebirgsarten streicht, der Inhalt der Gänge öfters wechselt; so findet man z. B. in den Gruben in Cornwall, die auf Gänge betrieben werden, Zinnstein, so lange sie in Granit gehen, und Kupfererze, wenn sie durch Thonschiefer gehen. Zuweilen ist es umgekehrt, aber die Abwechselung findet statt, und auf vielen Stellen findet man, dass eine Portion des Erzes im Gange in der Masse des Hauptgebirges selbst nahe bei dem Gange vorkommt. Aus diesem und mehreren Umständen zieht Henwood die Ansicht vor, dass die Gänge nicht Ausfüllungen von Spalten seien, und glaubt, dass die einzige der bis jetzt vorgeschlagenen Theorien, die mit allen in den Gängen beobachteten Erscheinungen übereinstimme, die der *Segregation* sei, (d. h. der Aussickerung der Gangmasse aus den Hauptgebirgsarten und Ansammlung zu den gangförmigen Massen); aber dieses nur in so weit, als sie mit der Gleichzeitigkeit mit den Hauptgebirgsarten der Gänge und deren Dislocationen in Uebereinstimmung steht.

Bekanntlich hat v. Buch bei der Untersuchung der Dolomitlager in den Alpen gefunden, dass daselbst die Kalksteinlager offenbar in Dolomitmassen übergehen unter Verhältnissen, welche anzudeuten scheinen, dass die kohlen saure Talkerde, deren Verbindung mit kohlen saurer

Dolomitbildung.

**Kalkerde** den Dolomit ausmacht, später hinzugekommen sei, und den ursprünglichen Kalk in Dolomit verwandelt habe. v. Buch nahm an, dass dieses durch Sublimation der kohlensauren Talkerde von dem darunter liegenden Augit-Porphyr durch unterirdische Hitze geschehen sei. Bereits im Jahresb. 1825 S. 251 habe ich dieses angeführt. Diese Theorie hat die Aufmerksamkeit der Geologen auf sich gezogen, und ist von mehreren derselben als wahrscheinlich betrachtet worden. Kürzlich hat Virlet\*) auf den Grund der Zersetzbarkeit der kohlensauren Talkerde beim gelinden Glühen und der vollkommenen Feuerbeständigkeit der Talkerde, seine Zuflucht zu der Hypothese genommen, dass Chlormagnesium durch Sublimation in dem Kalkstein abgesetzt worden sei und durch doppelte Zersetzung den Dolomit hervorgebracht habe. Diese Sublimation ist aber undenkbar, wo Wasserdämpfe mit vorhanden sein können, was wohl immer der Fall sein müsste, abgesehen davon, dass Lager von wasserfreiem Chlormagnesium im Innern der Erde ganz unwahrscheinlich sind. Weniger unwahrscheinlich wäre die Annahme gewesen, dass Wasser, welches kohlensaure Talkerde aufgelöst enthielt, und allmählig durch die Kalkmasse drang, hinzugekommen sei. Aber es ist auf der einen Seite eine Möglichkeit, dass der Kalkstein nach seiner ersten Bildung in Dolomit verwandelt worden ist, ohne dass es deswegen auf der andern Seite glückt, richtig zu vermuthen, wie die Verwandlung zugegangen ist.

---

1) Ed. New. Phil. Journ. XXI, 97.

Verschiedene neuere Geologen, besonders **Leyell** und **Deshayes**, bedienen sich zur Bestimmung eines sonst unsicheren relativen Alters der Gebirgslager des Mittels, dass sie berechnen, wie viele Procente von den noch lebenden Schalthieren von der ganzen Anzahl der Species darin übrig geblieben sind, und betrachten die Formation in dem Verhältniss dieser procentischen Grösse für jünger. **Charlesworth** \*) hat die Aufmerksamkeit auf mehrere der Umstände zu richten gesucht, welche diese Bestimmungsart unsicher machen können. Solche sind, dass das, was ein Geolog bei einer schnellen Untersuchung für Ueberreste von einer noch lebenden Species ansieht, ein anderer von einer ausgegangenen herrührend nimmt. Dabei ist sie davon abhängig, dass man über die entscheidenden, characterisirenden Kennzeichen nicht einig ist; dass man ferner, wenn man gleiche Procente nicht ausgestorbener Species findet, die Formationen gleich alt betrachtet, wenn anders die ausgestorbenen, welche in der einen Formation gefunden werden, zugleich bestimmt älteren Formationen angehören, als die ausgestorbenen in den andern; und endlich kann eine ganz neue Formation die zerstörten Ueberreste einer älteren enthalten, neben einer Menge, erhaltener Abdrücke ihrer Petrefacten, welche, in die Berechnung mit aufgenommen, ein höheres Alter ausweisen, als die Formation wirklich hat.

Unsicherheit bei der Beurtheilung des relativen Alters der Formationen nach der Anzahl der Ueberreste noch lebender Species von Thierarten darin.

Das geologische Factum, welches in dem verflossenen Jahre die grösste Aufmerksamkeit er-

Polirschiefer bestehend aus den Pan-

1) Ed. New. Phil. Journ. XXII, 110.

gern von Infusorien.

regt hat, ist Ehrenberg's Entdeckung\*), dass das 14 Fuss mächtige Lager von Polirschiefer vom Tripelberge bei Bilin ganz und gar von Panzern von Infusionsthierchen ausgemacht wird, die zu der Art von Infusionsthierchen gehören, die Panzerinfusorien genannt worden sind. Jedes Partickelchen dieses unfühlbaren Kieselstaubes zeigt sich unter einem stark vergrößernden, zusammengesetzten Microscop als ein regelmässig gebildeter Panzer. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass in den jüngsten Formationen das Bergmehl und die Kieselguhr, und in den tertiären Formationen der Polirschiefer, Klebschiefer und der Halbopal aus dem Polirschiefer, ganz und gar oder grösstentheils aus diesen Panzern bestehen. Man hat sie auch in Sumpferzen gefunden. Retzius hat gezeigt, dass das Bergmehl von Degernäs in Westernorrland (K. V. Acad. Handl. 1833, S. 62) aus dergleichen Panzern besteht, und hat darin nicht weniger, als 18 verschiedene Species von Panzerinfusorien gefunden. Diese Panzer sind so klein, dass 187 Millionen auf einen Gran gehen, und die in dem Sumpferz sind noch kleiner.

Änderung des Niveaus der skandinavischen Küsten.

Seitdem man es wahrscheinlich gefunden hat, dass der Erdball durch eine höhere Temperatur einmal in schmelzendem Zustand gewesen sei, und dass das Urgebirge die durch Abkühlung erstarrte Rinde daran sei, musste man folgern, dass während der fortschreitenden Abkühlung des Erdballs, sein Durchmesser eine geringe aber gleichmässig fortdauernde Verkürzung erleide,

\*) Poggend. Ann. XXXVIII, 213, 455.

und die Rinde derselben sich also runzeln, d. h. an gewissen Stellen sich erhöhen und an anderen sich senken müsse. Auf diese Weise ist das Phänomen des langsamen Hebens der skandinavischen Küste, welches lange unbegreiflich war, in mehreren der vorhergehenden Jahresberichten, als eine nothwendige Folge des vermutheten Verhaltens erwähnt, und man hat angefangen, den Niveau-Veränderungen des Festlandes und der Inseln mehr Aufmerksamkeit zu schenken als früher, die, im Fall die plutonischen Ansichten richtig sind, eine allgemeine Erscheinung sein müssten. Inzwischen ist es nöthig, dass gegen eine Stelle, die sich hebt, eine andere im Sinken begriffene gefunden werde. Wir haben gefunden, dass die Hebung von Schweden gegen Süden abnimmt, und dass die Gegend um Sölvitsborg, an der nördlichen Grenze von Schonen, ihr Niveau unverändert beizubehalten scheint. Dagegen hat man auf der anderen Seite der Ostsee, besonders an der flachen Küste von Samland, bemerkt, dass die See allmählig in das Land eindringt. Bisher scheinen keine Beobachtungen gezeigt zu haben, dass die Senkung schon an der skandinavischen Seite anfangt; aber kürzlich haben Nilsson's Beobachtungen dargelegt, dass dem wirklich so sei. Ich werde in dieser Beziehung einen Auszug aus einem Schreiben hierüber von diesem eifrigen Naturforscher an die Academie mittheilen.

„Ich glaube,“ sagt er, „unverwerfliche Beweise für den geologischen Satz gefunden zu haben, dass die südlichste Spitze von Schweden sich senkt, während sich die übrigen Theile des Landes erhöhen. Ich weiss nicht, ob Jemand

diese Meinung schon ausgesprochen habe. Längs der südlichen und südöstlichen Küste von Schonen findet sich ein mehr oder weniger hoher Wall, welcher theils aus Sand, theils aus Grus und Kieselstücken besteht. Dieser Wall ist bisweilen niedrig, beinahe unmerklich, bisweilen auf 30, 50 und 100 Fuss und darüber aufgetrieben, bei einer der Höhe entsprechenden Breite. An der südlichsten Küste wird er der *Göraback* genannt. Man kann ihn von *Falsterbo*, neben *Ystad* bis *Cimbritshamn* verfolgen. Innerhalb dieses Walls befindet sich der Länge nach eine Fortsetzung von Sümpfen und Torfmooren. Dieser Wall muss durch eine gewaltsame Bewegung des Ostseewassers gebildet und aufgeworfen sein. Ich hielt es von Interesse, zu ermitteln, ob dieses *vor* oder *nach* der Bevölkerung des Landes geschehen sei. Westlich bei Trelleborg bedeckt der Göraback ein Torfmoor. An manchen Stellen hat man da den Hügel durchgegraben, um auf den Torf zu kommen. Von älteren und jüngeren Personen, die sich mit dem Torfgraben beschäftigen, habe ich zu erforschen gesucht, ob steinerne Aexte, Pfeilen und dergl., welche dann und wann in andern Torfmooren angetroffen worden sind, auch in dem Torfmoore unter dem Göraback gefunden worden seien; aber alle stimmten darin überein, dass sie unter demselben nichts dergleichen wahrgenommen, wohl aber in denjenigen Theilen des Moors, die innerhalb desselben liegen. Dagegen hat man auf dem Göraback selbst auf seinen höchsten Höhen 1½ Fuss unter der Oberfläche, thönerne Urnen gefunden, wovon ich zwei erhielt, welche nach anderen ähnlichen, zusammen mit steiner-

nen Aesten u. s. w., gefundenen aufzuertheilen, mit diesen von einerlei Alter sind. Daraus kann gefolgert werden, dass die auf dem erwähnten Walle befindlichen Grabhügel von den ältesten Bewohnern des Landes herrühren, und dass, wie mir sehr wahrscheinlich scheint, der Göraback vor der Bevölkerung des Landes aufgeworfen worden ist.

Das Steinpflaster in dem alten Flecken Trelleborg liegt jetzt so niedrig, dass es bei hohem Wasser überschwemmt wird. Dessen ungeachtet hat man an mehreren Stellen in dem Flecken beim Graben etwa 3 Fuss unter der gegenwärtigen Oberfläche ein anderes Steinpflaster gefunden. Dieses alte Pflaster liegt jetzt in oder vielleicht ein wenig unter dem mittleren Spiegel der Ostsee. Dasselbe ist der Fall mit dem Torfmoore unter dem Göraback, und der aus Thon bestehende Boden des Moors liegt noch 2 bis 3 Ellen darunter; das Moor aber ist offenbar in süßem Wasser gebildet, und enthält Stämme, Aeste, Nüsse und Blätter von Eichen, Buchen, Erlen, Birken, Haselstauden und anderen in Schonen wildwachsenden Bäumen und Sträuchern. Wäre dessen Niveau zur Zeit seiner Bildung eben so niedrig, wie jetzt, gewesen, so würden Seetangen und andere Seewasser-Produkte in das Torfmoor hineingespült und darin verwahrt worden sein. Ausserdem befinden sich in dem Torfmoor auch Süßwasserschnecken, z. B. *Lymanaea*, *Pandina*, *Cyclas*, u. s. w.

Vor der Küste, in der Ostsee selbst, 50 bis 100 Ellen vom Strande, und 2 Fuss tief unter der Oberfläche des Wassers, findet sich ein Torfbet-



te, welches dem vorhin erwähnten ganz gleich ist. Es enthält nach der von mir gemachten Untersuchung alle die vorhin erwähnten Land- und Süßwasser-Erzeugnisse, und ist also ohne alle Widerrede in süßem Wasser und über dem Niveau des Meeres gebildet; jetzt liegt es weit darunter. Es ist 4 — 6 Fuss tief und ruht auf blauem Thon. Diese Umstände scheinen mir darzulegen, dass die südliche Spitze von Schonen gesunken ist.“

Dass dieses nicht auf einmal geschehen, sondern allmählig, und noch geschieht, hat Nilsson durch die Bemerkung wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die Entfernung von Stafsten von dem nächsten Strande, bei zwei im Jahre 1836 gemachten Messungen, um 380 Fuss kürzer gefunden wurde, als Linné sie, 87 Jahre früher in seiner schonischen Reise angibt. Dies kann unmöglich von Fehlern bei der Messung herrühren, selbst wenn man annehmen wollte, dass die frühere Messung nicht mit besonders grosser Genauigkeit gemacht worden sei.

Senkung  
der grönländ.  
Küste.

Ein ähnliches Phänomen von Senkung hat Pingel \*) an der grönländischen Küste beobachtet. An den nördlichen Küsten oberhalb Disko-Bay ist das Niveau des Landes und der See unverändert, nach Süden aber fängt eine fortwährende Senkung an. Die Grundmauern des sogenannten Castells zu Julianahaab, welches 1776 als Waarenlager diente, und welches damals auf eine hervorstehende Klippe gebaut worden war, sind noch bei sehr niedrigem Wasser auf dem

\*) L. and E. Phil. Mag. VIII, 73.

**Trocknen.** Ein Haus zu Vildmanshüss, welches von 1721 bis 1736 von mehreren grönländischen Familien bewohnt wurde, steht jetzt bei der Fluthzeit zum Theil unter Wasser, und bei der Ebbe wird man auf anderen Stellen Ruinen eines grönländischen Hauses gewahr, welches damals über der Oberfläche des Wassers hervorstand.

Bildung  
der Petrefa-  
cten.

Ueber die Bildung von Petrefacten hat Göppert \*) sehr aufklärende Untersuchungen mitgetheilt, durch welche wir nunmehr im Stande sind, sagen zu können, dass wir über ihre Bildung einen richtigen Begriff erlangt haben. Ein Theil von dem, was wir Petrefacten nennen, ist nichts anderes, als unzerstörbare Ueberreste, z. B. die Schalen von Schalenthieren; ein anderer Theil sind Eindrücke organischer Körper, die von Erdmassen umschlossen wurden, welche, gleichwie Formsand, deren Form und Härte angenommen haben. Das Eingeschlossene ist darauf mit wenig Veränderung entweder, in seltenen Fällen, nur eingetrocknet, oder hat allmählig und sehr langsam eine Verwesung erlitten, die sehr unähnlich der ist, welche auf der Erdoberfläche unter dem Einflusse von Licht, Wärme, Luft und Wasser stattfindet, worauf eine harte, kohlenartige, schwarze Masse zurückgeblieben ist, welche die Form beibehalten hat. Hierher gehören die Petrefacten von Farrenkräutern, Samen und harten Früchten, die in der Steinkohlenformation gefunden werden. Ein nicht unbedeutender Theil der in Wasser löslichen Bestandtheile der organischen Körper ist dabei in die umgebende Erd-

\*) Poggend. Ann. XXXVII, 561.

masse eingesogen worden, und hat darin denselben Veränderungs-Process erlitten, womit die umgebende Erde von der übrig gebliebenen, schwarzen, kohlenartigen Masse durchdrungen ist. Aber noch ein anderer Theil ist mit vollkommener Erhaltung der Form und deutlicher Zeichnung der inneren Textur in einen vollkommen unorganischen Körper verwandelt worden, der fast immer Kieselerde, selten kohlen saure Kalkerde ist. Man findet ganze Holzstämme in chalcedonartigen Quarz verwandelt, wobei jedes Organ des inneren Baues des Holzes deutlich ist, und beim Schleifen und Poliren so deutlich wird, dass man daran mit aller Sicherheit die Textur der vorweltlichen Holzarten studiren kann. Dieser Umstand beruht darauf, dass jedes einzelne Organ der Pflanze der Kieselerde eine verschiedene Farbe gegeben hat.

Göppert hat diese Petrefacten-Bildung nachgemacht und gezeigt, dass man ein Pflanzengebilde durch Kunst in Metalloxyd, Metall, Kieselerde, u. s. w., verwandeln kann, wenn man die Pflanze mit einer Auflösung von einem Metallsalz oder von Kieselfluorwasserstoffsäure durchdringen lässt, darauf die so imprägnirte Pflanze trocknet, und ihre brennbaren Bestandtheile und die flüchtigen Theile des Salzes durch eine vorsichtige Erhitzung zerstört. Von Pflanzen, die mit schwefelsaurem Eisenoxyd getränkt waren, bleibt dann Eisenoxyd zurück, welches nicht allein die äussern Formen der Pflanze, sondern auch deren innere Structur mit bewundernswürdiger Deutlichkeit zeigt. Von Silber und Goldsalzen bleibt das reducirte Metall zurück, und von den mit

Kieselerde durchtränkten Pflanzen ein chalcedonartiges Skelett. Bei der Bildung von Kieselpetrefacten ist wahrscheinlich nicht durch Brennen, sondern durch einen langsamen Verwesungs-Process die organische Substanz weggeschafft worden, mit Zurücklassung der Bestandtheile, welche die Asche ausmachen, und welche nach den verschiedenen Theilen der Gewebe von verschiedener relativer Menge sind, einige enthalten gar kein Eisen, andere mehr oder weniger. Dadurch zeichnen sich die verschiedenen Theile durch verschiedene Farben aus, welche die innere Textur des vergangenen Körpers deutlich ausweisen. Wie die Kieselerde in liquider Form hinzugekommen sein mag, ist wohl nicht leicht zu erklären; sicherlich ist dieses nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure geschehen, sondern wahrscheinlich in Gestalt einer concentrirten Lösung in Wasser. Zwar zeigt sich die Kieselerde entweder ganz unlöslich in Wasser, oder doch nur in einem geringen Grade löslich; in statu nascenti aber, z. B. wenn Schwefelsilicium durch Wasser zersetzt wird, kann sie in solcher Menge aufgelöst werden, dass die Flüssigkeit endlich zu einer Gelée erstarrt. Wahrscheinlich hat die Natur noch andere Wege, um solche concentrirte Lösungen von Kieselsäure in Wasser hervorzubringen. Göppert fand ausserdem bei seinen Versuchen, dass solche Pflanzen oder Pflanzentheile, die Kalisalz enthalten, sich nicht mit Beibehaltung ihrer äusseren Form und inneren Textur petrificiren lassen, weil der Einfluss des Kali's auf den petrificirenden unorganischen Körper mehr oder weniger die Zerstörung der Form veranlasst, und er lei-

tet hieraus den Umstand ab, dass so wenig dicotyledonische Pflanzen, welche immer reich daran sind, in Kiesel Erde verwandelt gefunden werden. Göppert hat angeführt, dass er seine Versuche in dieser Beziehung fortsetzen wolle, die vielleicht von wichtigem Einfluss sein können, auch in Beziehung auf das Studium der Pflanzen-Anatomie.

Abstammung  
d. Bernsteins.

Göppert\*) hat ausserdem verschiedene Beobachtungen mitgetheilt, welche die schon lange gehegte Vermuthung bestätigen, dass der Bernstein das veränderte Harz von Pinusarten sei, woraus die Braunkohlen, worin der Bernstein angetroffen wird, entstanden sind.

Erhebungs-  
Krater.

Im Jahresberichte 1835 S. 390 erwähnte ich v. Buch's Idee über die Erhebungs-Krater, so wie der Gegner, die sie gefunden hat, ungeachtet sie so klar und richtig zu sein scheint, dass ich, für meinen Theil, sie zu denjenigen Angaben über Naturverhältnisse rechne, die schon im ersten Augenblick das Gepräge der Wahrheit darbieten. Gegen die Einwürfe, die man dagegen zu machen gesucht hat, ist v. Buch\*\*) mit neuen Gegen Gründen auf eine überzeugende Weise hervorgetreten. Er hat dabei gezeigt, dass kein Vulkan durch Eruptionen höher wird, mit Ausnahme des Kegels, welcher zu oberst seine Mündung umgibt, die bisweilen von niederfallenden Rapilli's höher wird und, nach Erreichung einer gewissen Höhe, wieder einstürzt und niedriger wird. Dagegen zeigen die aus dem Boden des Meeres auf-

\*) Poggend Ann. XXXVIII, 624.

\*\*) Poggend Ann. XXXVIII, 169.

steigenden vulkanischen Inseln, in deren Centrum sich öfters ein Krater von vulkanischer Asche ausbildet, dass die Masse eines Vulkans durch eine von unten wirkende Kraft hinauf gehoben werde, was auch oft der Fall ist, ohne dass eine Oeffnung erfolgt, wenn die aufreibende Kraft nicht weiter reicht, oder auf einer anderen Stelle Auswege gefunden hat. Die hauptsächlichsten und am meisten dafür redenden Beweise entlehnt er aus einer von Elie de Beaumont \*) angestellten und beschriebenen Untersuchung des Aetna's. Diese Abhandlung ist eine der schönsten geologischen Arbeiten, worin Gründlichkeit im Forschen, Klarheit in den Ansichten und Schönheit der Darstellung mit einander wetteifern, die Aufmerksamkeit des Lesers zu fesseln. Beaumont hat gezeigt, dass die Bergmasse, welche das ausmacht, was man la Gibbosité (die Kuppel) des Aetna's nennt, von ganz anderer Beschaffenheit ist, als dessen Auswürfe, die alle theils herabgeflossen, theils darüber hinaus geregnet sind, und welche da den Fuss des Berges erhöhen und erweitern, wohin sie durch die Neigung der Bergwände geführt werden. Er hat ferner gezeigt, dass bei jeder grösseren Eruption der Berg von oben herab sternförmig berstet; und dieses Bersten setzt nothwendig eine Erhebung von unten voraus, und ist wahrscheinlich jedesmal von einer bestimmten Erhöhung des Ganzen begleitet. Dagegen zeigen die Ansammlungen um Torre del Filosofo, ein zur Zeit der Römer, vor 1500 bis 2000 Jahren, aufgeführtes steinernes Gebäude,

---

\*) Ann. des Mines, 1836, T. IX, 175, 575.

dass auf den Stellen, wo die ausgeworfenen Massen liegen bleiben können, die Erhöhung während dieser Zeit nicht weiter als bis zu einigen wenigen Meter gediehen ist.

Fortbewe-  
gung von Ge-  
schieben auf  
Eis.

Bekanntlich finden sich in der Schweiz vor dem Ausgang der meisten Thäler Anhäufungen von Geschieben, die den skandinavischen ähnlich sind, von denen man annahm, dass sie durch Wasserfluthen dahin geführt worden, welche im Kleinen der von S e f s t r ö m erwähnten Geröllefluth ähnlich gewesen seien. Charpentier\*) hat diese Stein-Ansammlungen näher untersucht. Den meisten Blöcken darin fehlen die Zeichen von Abnützung und Abrundung, welche die Folge dieser Art von Transport sein müsste, und auch liegen sie nicht nach der Ordnung von Schwere und Grösse, wie es bei ihrer Fortbewegung durch Wasser hätte der Fall sein müssen. Daraus schliesst er, dass sie von den Gletschern herunter geführt worden seien, auf dieselbe Weise, wie die jetzigen Gletscher dergleichen Steinansammlungen von sich lassen, wenn das Eis, welches sie enthält, aufthaut. Dieses mag wahrscheinlich sein. Inzwischen könnte die Bemerkung gemacht werden, dass Wassereruptionen auf so kurzen Abstand, wie hier in Frage kommt, wo die ganze Fluth-Erscheinung nur auf  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde gereicht hat, nicht grosse Abnützung zu bewirken vermögen, und, war der fliessende Steinmassenstrom dick, so konnte die Bewegung bewirken, dass in dem Augenblick, wo er stehen blieb, die grösseren Steine auf die Anhäufungen kleinerer

\*) Ed. Phil. Journ. XXI, 210.

zu liegen kamen. Dieses zeigen die Geschiebe, welche in unseren Tagen durch den Drangfluss nach Anschwellung durch Verdampfung mit Eis, welches endlich brach, in und um Martigny herbeigeführt und zerstreuet wurden.

Im Allgemeinen ist man der Meinung, dass die Temperatur der Erdoberfläche in der Urzeit ihrer Existenz viel höher gewesen sei, als sie jetzt ist, und dass sie in jeder besondern Formationszeit verschieden gewesen sei, in jeder folgenden Formation aber niedriger als in der vorhergehenden. Die Veranlassung zu dieser Vermuthung, die ausserdem a priori aus den platonischen Ansichten folgt, hat den Umstand gegeben, dass die organischen Körper, deren Ueberreste jetzt in den verschiedenen Formationen angetroffen werden, in den älteren mit den gegenwärtigen tropischen des Erdballs übereinstimmen, und in den jüngern denen gleichen, welche in den immer weiter vom Aequator entfernten Gegenden gefunden werden. Nach ähnlicher Ansichten hat es Elie de Beaumont\*) wahrscheinlich zu machen gesucht, dass während der Periode der Tertiär-Formationen die Mitteltemperatur in Frankreich ungefähr dieselbe gewesen sei, wie jetzt die in Cairo!

Man hat in Paris, am Schlachthause zu Grenelle, auf Kosten der Stadt Paris, einen artesischen Brunnen zu bohren angefangen, welcher bis zu 700 Meter Tiefe getrieben werden soll, im Fall das Wasser nicht früher angetroffen werde. Diese Gelegenheit wird benutzt, die in der Tiefe zunehmende Temperatur zu bestimmen. Die Pariser Tempera-

Erdtemperaturen.

\*) Ed. Phil. Journ. XXIV, 206.



tur ist im Mittel 10,8, und in dem Keller des Observatoriums unveränderlich 11,7. Bei 400 Meter Tiefe war die Temperatur den 29. April 1836 Abends 7 Uhr = 23°,5 C., nach der Messung von Arago \*) mit mehreren besonders für diesen Zweck construirten Thermometern. Danach berechnet Arago, dass die Temperatur für 31,6 Meter, die man tiefer geht, um einen Centigrad steigt, was mit den schon früher gemachten Beobachtungen übereinstimmt. Dieses Verhalten scheint also nunmehr zu den vollkommen constatirten zu gehören.

Geologische  
Schriften.  
Arbeiten von  
Hisinger.

In Betreff der Geologie des Vaterlandes sind von unserm verdienstvollen und eifrigen Geologen W. af Hisinger zwei Arbeiten geliefert worden.

1) Fortsetzung der Aufzeichnungen in Physik und Geognosie auf Reisen in Schweden und Norwegen \*\*). Sie enthält Zusätze zu den vorhergehenden Angaben, betreffend Jemtland, Herjedalen, Dalarna, Upland, Södermanland, Nerike, Westmanland, Dalsland, Westergöthland und Götheborgslän, Östergöthland, Småland, Blekinge, Schonen, Gottland und Öland, den Wetteren und dessen Umgebung. Diese Hefte enthalten daneben Bemerkungen über Sandäsar und deren wahrscheinliche Entstehung; eine Aufzählung der geologischen Formationen und Reihen in einem jeden von diesen, welche in Schweden vorkommen; eine Vergleichung der verschiedenen Höhen, auf welchen Petrefacten führende Gebirgsarten vorkommen, die in Jemtland und Dalarna (Osmundsberg) bis etwa zu 1200 schwed. Fuss, in Westergöthland bis 800

\*) L'Institut, N. 211 p. 166.

\*\*) Auteckningar i Fysik och Geognosik etc.

in Ostgothland und Schonen bis 300, auf Gottland: bis 206, und Öland bis 126 Fuss über die Meeresfläche gehen. Ueber den 64sten Grad nördlicher Breite finden sich keine Petrefacten führende Gebirgsarten in Schweden. Hierauf folgt ein Verzeichniss der in Schweden gefundenen fossilen Schnecken, dann tabellarische Angaben der Mitteltemperatur auf einer grossen Menge von Stellen in der Luft und in Quellen, so wie die Höhe über der Meeresfläche. Keine von unsern Gruben senkt sich so tief, wie der tiefste Boden der Ostsee, woselbst sie 870 Fuss tief ist. Die Sala-Grube kommt ihm sehr nahe; die Fahlun-Grube aber, ungeachtet sie 1160 Fuss tief von ihrer Oefnung zu Tage ist, ist um 150 Fuss weniger tief als der Grund der Ostsee. Die Arbeit ist mit 9, theils in Kupfer gestochenen, theils lithographirten Tafeln versehen.

2) *Lethaea Svecioa*. Diese enthält die Beschreibungen der in schwedischen Formationen vorkommenden Ueberreste von Thieren und Pflanzen. Diese Arbeit ist in lateinischer Sprache geschrieben, und mit vielen lithographirten Tafeln ausgestattet, die von einem besonders geschickten Zeichner ausgeführt worden sind.

Von ausländischen Schriften, welche beabsichtigen, die Geologie auch denjenigen, welchen sie nicht Hauptstudium ist, zugänglich zu machen, will ich nur die zwei erwähnen, welche mir den Zweck zu erfüllen scheinen,

1) *C. v. Leonhard's Geologie oder Naturgeschichte der Erde, auf allgemein fassliche Weise abgehandelt*. Mit vielen Tafeln und Holzschnitten im Text. — Unter diesem Titel hat Leonhard seine Vorlesungen über Geologie an der Universi-

tiger Zwecke, welche, ohne diese Revolutionen und diese Modificationen der Erdbau-Materialien, unwiderbringlich verloren wären, und welche hauptsächlich auf den Zustand des Menschengeschlechts einwirken.

*Die zweite Abtheilung* bezieht sich auf die Theorien, durch welche man die Entstehung der Welt zu erklären versucht, mit der Annahme von allmählig erfolgenden Entwicklungen und Veränderungen zu stets grösserer Vollkommenheit, und durch den Uebergang der organischen Körper von weniger zu mehr ausgebildeten Arten, wobei Buckland darlegt, dass die geologischen Erscheinungen auf eine entscheidende Weise im Gegensatz gegen eine solche Ansicht seien.

*Die dritte und ausführlichste Abtheilung* handelt die von der Geologie aufgedeckten organischen Ueberreste einer vergangenen Welt ab.

Die Arbeit ist mit völliger Sachkenntniss und mit Gründlichkeit und Klarheit ausgeführt. Ich kenne keine einzige Schrift, welche sich so für einen gebildeten Mann eignet, der sich einen Begriff von dem machen will, was Geologie ist, und zu was sie sich in unserer Zeit entwickelt hat. Kein Leser wird durch das Studium dieser Arbeit ein Geolog, weil sie alle Details bei Seite lässt, und sich nur mit grösseren Fragen der Wissenschaft beschäftigt. Aber der, welcher sie mit Aufmerksamkeit durchgeht, weiss mit Klarheit, von was die Geologie handelt, und wie grossen Werth sie als Gegenstand menschlicher Forschung hat. Auf der ersten im 2ten Theile befindlichen Tafel hat Buckland die Gegenstände geologischer Forschungen abgebildet, so wie sie nach unseren An-

sichten in der äussersten Rinde der Erde gelagert vorhanden sind, mit ihren theils regelmässigen, theils unregelmässigen Lager-Verhältnissen, und zwar mit einer solchen Deutlichkeit, dass eine einstündige Vorlesung eines Geologen über diese Tafel einem jeden Zuhörer eine klare Anschauung des ganzen Gebiets der Geologie verschaffen würde. Das Studium einer Zeichnung, wie diese, dürfte der erste Schritt sein, den man zu machen hat, wenn man diese Wissenschaft sich zu eigen machen will, weil man darnach einen klaren Begriff erhält von dem, was man zu studiren beabsichtigt. Buckland sucht, in Anleitung der Bestimmung des verlienen Kapitals, stets darauf die Aufmerksamkeit zu richten, dass der Erdball in den verschiedenen Perioden seines Daseins von dem Urheber aller Dinge eine nähere physische Einwirkung erfahren hat, als die ist, welche während der gegenwärtigen Ordnung der Dinge zu unserer Erfahrung gelangt, welcher Umstand so viele philosophirende Gelehrte zu dem Versuche veranlasst hat, Alles von einem Spiel der Naturkräfte herzuleiten, welche übereinstimmend oder ähnlich sein sollen den Wirkungen, die wir noch täglich von diesen erfahren. Buckland hat, meiner Meinung nach, seinen Auftrag vortreflich und überzeugend ausgeführt.

---

---

Gedruckt bei Friedrich Krampe in Braunschweig.

---





